WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

2-ETHYL-4,6-DIMETHYL-PHENYL-SUBSTITUIERTE TETRAMSÄURE-DERIVATE ALS SCHÄDLINGSBEK ÄMPFUNGSMITTEL UND/ODER HERBIZIDE

Die Erfindung betrifft neue 2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenyl-substituierte Tetramsäure-Derivate, mehrere Verfahren und Zwischenprodukte zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide.

Die Erfindung betrifft außerdem neue selektiv-herbizide Wirkstoffkombinationen, die 2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenyl-substituierte spirocyclische Tetramsäure-Derivate einerseits und zumindest eine die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernde Verbindung andererseits enthalten und mit besonders gutem Erfolg zur selektiven Unkrautbekämpfung mit verschiedenen Nutzpflanzenkulturen verwendet werden können.

Von 3-Acyl-pyrrolidin-2,4-dionen sind pharmazeutische Eigenschaften vorbeschrieben (S. Suzuki et al. Chem. Pharm. Bull. <u>15</u> 1120 (1967)). Weiterhin wurden N-Phenylpyrrolidin-2,4-dione von R. Schmierer und H. Mildenberger (Liebigs Ann. Chem. <u>1985</u>, 1095) synthetisiert. Eine biologische Wirksamkeit dieser Verbindungen wurde nicht beschrieben.

In EP-A-0 262 399 und GB-A-2 266 888 werden ähnlich strukturierte Verbindungen (3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dione) offenbart, von denen jedoch keine herbizide, insektizide oder akarizide Wirkung bekannt geworden ist. Bekannt mit herbizider, insektizider oder akarizider Wirkung sind unsubstituierte, bicyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-355 599 und EP-A-415 211) sowie substituierte monocyclische 3-Aryl-pyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-377 893 und EP-A-442 077).

Weiterhin bekannt sind polycyclische 3-Arylpyrrolidin-2,4-dion-Derivate (EP-A-442 073) sowie 1H-Arylpyrrolidin-dion-Derivate (EP-A-456 063, EP-A-521 334, EP-A-596 298, EP-A-613 884, EP-A-613 885, WO 94/01 997, WO 93/26954, WO 95/20 572, EP-A 0 668 267, WO 96/25 395, WO 96 35 664, WO 97/01 535, WO 97/02 243, WO 97/36 868, WO 97/43275, WO/98/05638, WO 98/06721, WO 98/25928, WO 99/16748, WO 99/24437, WO 99/43649, WO 99/48869, WO 99/55673, WO 01/09092, WO 01/17972, WO 01/23354, WO 01/74770 und WO 03/013249).

Die Wirksamkeit und Wirkungsbreite dieser Verbindungen ist jedoch insbesondere bei niedrigen Aufwandmengen und Konzentrationen nicht immer voll zufriedenstellend. Weiterhin ist die Pflanzenverträglichkeit der bekannten Verbindungen nicht immer ausreichend.

Es wurden nun neue Verbindungen der Formel (I)

gefunden,

in welcher

5

15

20

G für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), SO_{2} R^{3} (d), R^{6} R^{5} (e), R^{6} (g), R^{7} (g),

steht, worin

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht,

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

10 R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl oder Hetaryl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,

R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

15

- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,
- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht oder
- D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht oder
 - A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

und wenn

- G für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- A für Wasserstoff oder Alkyl,
- B für Wasserstoff oder Alkyl,
- D für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl,
 - A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenen im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus.
- Die Verbindungen der Formel (I) können, auch in Abhängigkeit von der Art der Substituenten, als geometrische und/oder optische Isomere oder Isomerengemische, in unterschiedlicher Zusammensetzung vorliegen, die gegebenenfalls in üblicher Art und Weise getrennt werden können. Sowohl die reinen Isomeren als auch die Isomerengemische, deren Herstellung und Verwendung sowie diese enthaltende Mittel sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Im Folgenden wird der

Einfachheit halber jedoch stets von Verbindungen der Formel (I) gesprochen, obwohl sowohl die reinen Verbindungen als gegebenenfalls auch Gemische mit unterschiedlichen Anteilen an isomeren Verbindungen gemeint sind.

Unter Einbeziehung der verschiedenen Bedeutungen (a), (b), (c), (d), (e), (f) und (g) der Gruppe G

5 ergeben sich folgende hauptsächliche Strukturen (I-a) bis (I-g):

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

- 5 -

worin

A, B, D, E, L, M, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen.

Weiterhin wurde gefunden, dass man die neuen Verbindungen der Formel (I) nach einem der im folgenden beschriebenen Verfahren erhält:

5 (A) Man erhält Verbindungen der Formel (I-a),

$$\begin{array}{c} A \\ B \\ \hline \\ HO \\ \hline \\ CH_3 \end{array} \begin{array}{c} D \\ \hline \\ C_2H_5 \\ \hline \\ CH_3 \end{array} \hspace{0.5cm} \text{(I-a)}$$

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wenn man Verbindungen der Formel (II),

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$C_2H_5$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

10

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl (bevorzugt C₁-C₆-Alkyl) steht,

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert.

- (B) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben,
- 10 α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht

15 oder

B) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (IV)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

- 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.
 - (C) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, wenn man Verbin-

dungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

(V)

5 in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

- (D) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
 - a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),

$$CI \underset{S}{\bigvee} M-R^2$$
 (VI)

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

oder

20 ß) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),

(VII)

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

(E) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welcher A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),

$$R^3$$
-SO₂-C1 (VIII)

in welcher

5

15

10 R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(F) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welcher A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),

in welcher

20 L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen (insbesondere Chlor oder Brom) steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

(G) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D und E die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten

Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),

$$R^{10} \sim R^{11}$$
 $N \sim R^{11}$
 $R^{10} \sim R^{11}$

- 5 in welchen
 - Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall (bevorzugt ein Alkali- oder Erdalkalimetall wie Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium),
 - t für die Zahl 1 oder 2 und
- R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl (bevorzugt C₁-C₈-Alkyl) stehen,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.

- (H) Man erhält Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben, wenn man Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a), in welchen A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

$$R^6-N=C=L$$
 (XII)

in welcher

15

R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 20 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder
 - ß) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),

$$R^6$$
 N CI (XIII)

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

Weiterhin wurde gefunden, dass die neuen Verbindungen der Formel (I) eine sehr gute Wirksamkeit als Schädlingsbekämpfungsmittel, vorzugsweise als Insektizide und/oder Akarizide und/oder als Herbizide aufweisen.

Überraschenderweise wurde nun auch gefunden, dass bestimmte substituierte, cyclische Ketoenole bei gemeinsamer Anwendung mit den im weiteren beschriebenen, die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Safenern/Antidots) ausgesprochen gut die Schädigung der Kulturpflanzen verhindern und besonders vorteilhaft als breit wirksame Kombinationspräparate zur selektiven Bekämpfung von unerwünschten Pflanzen in Nutzpflanzenkulturen, wie z.B. in Getreide aber auch Mais, Soja und Reis, verwendet werden können.

- Gegenstand der Erfindung sind auch selektiv-herbizide Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend als Komponenten
 - a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I), in welcher A, B, D und G die oben angegebene Bedeutung haben,

oder

20 b') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I-a')

$$G$$
 C_2H_5
 CH_3
 CH_3
 CH_3

in welcher

G für Wasserstoff (a) steht,

10

15

20

25

30

- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl.
- 5 B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht und
 - c') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:

4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexahydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), \(\alpha\)-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1-thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methoxy)-αtrifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2-dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3-dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyloxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1-dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäureethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8oxy-essigsäure-4-allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxo-prop-1-ylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlorphenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonylbenzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxybenzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methylharnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methylbenzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)

$$(X^1)_m$$
 (IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^3$$
 X^2
 A^2
 R^{15}
(IIb)

25

5

10

15

20

wobei

m für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

$$R^{19}$$
 R^{19} R^{19} R^{19} R^{19} R^{21} $O-N$

5

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

- A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,
- R¹⁴ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-10 (C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R¹⁵ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₇-Alkoxy, C₁-C₆-Alkenyloxy, C₁-C₆-Alkenyloxy-C₁-C₆-alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R¹⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
- 15 R¹⁷ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
- R¹⁸ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht, oder R¹⁷ und R¹⁸ auch gemeinsam für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen

annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C_3 - C_6 -Alkandiyl oder C_2 - C_5 -Oxaalkandiyl stehen,

- R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - R²⁰ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,
 - R²¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- 10 X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IId)

$$O \bigvee_{R^{24}}^{R^{23}} \bigvee_{SO_2}^{(X^5)_v} \bigvee_{Q}^{R^{22}} (X^4)_t$$
 (IIId)

oder der allgemeinen Formel (IIe)

20

$$R^{25}$$

$$R^{26}$$

$$R^{22}$$

$$SO_{2}$$

$$(IIIe)$$

wobei

10

- t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,
- v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,
- R²² für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
- 5 R²³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,
 - für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,
 - R²⁵ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R²⁵ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,
 - X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und
- für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind durch die Formel (I) allgemein definiert. Bevorzugte Substituenten bzw. Bereiche der in der oben und nachstehend erwähnten Formeln aufgeführten Reste werden im folgenden erläutert.

Wenn G bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht

10

- A <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl,
- B <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,
- D <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,
 - A und D gemeinsam bevorzugt für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe

und wenn

G <u>bevorzugt</u> für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), R^{3} (d), R^{6} R^{7} (e), E (f) oder R^{7} (g) steht,

- 15 in welchen
 - E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
 - L für Sauerstoff oder Schwefel steht und
 - M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- steht <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis

 zweifach durch Cyano, einfach durch COR¹³, C=N-OR¹³, CO₂R¹³ oder CO—N

 R¹³

 substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-alkyl, C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy- C₁-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem

20

25

30

gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl, C₁-C₆-Halogenalkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylsulfinyl oder C₁-C₆-Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl-C₁-C₂-alkyl oder Phenyl-C₂-Alkenyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C₁-C₆-Alkyl substituiertes 5oder 6-gliedriges Hetaryl mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

steht <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl oder

- für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Halogenalkyl oder C₁-C₆-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,
 - R³ steht <u>bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C ₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
 - R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
 - R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy

- 18 -

substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

- steht <u>bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,
 - R^{13'} steht <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl, dann steht
- 10 A <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,
 - B <u>bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder
- D bevorzugt für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C ₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,
- A und D gemeinsam <u>bevorzugt</u> für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiendiylgruppe.

In den als bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor, Brom und Iod, insbesondere für Fluor, Chlor und Brom.

Wenn

- G <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- A <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,
- B <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

D <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,

A und D gemeinsam <u>besonders bevorzugt</u> für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist,

oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10

AD-10

und wenn

10

15

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

steht besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch CO-R¹³, C=N-OR¹³ oder CO₂R¹³ substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Poly-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl,

steht <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁
C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C_1 - C_2 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_7 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C_1 - C_4 -Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

- R³ steht <u>besonders bevorzugt</u> für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
- 5 R⁴ und R⁵ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio,
 - R⁶ und R⁷ stehen unabhängig voneinander <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,
 - R¹³ steht besonders bevorzugt für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl oder für C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, dann steht
 - A <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₃-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
- 25 B <u>besonders bevorzugt</u> für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,
 - D besonders bevorzugt für Wasserstoff oder

20

30

D auch <u>besonders bevorzugt</u> für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff oder C_1 - C_3 -Alkyl steht,

A und D gemeinsam <u>besonders bevorzugt</u> für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist,

oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10

AD-10

In den als besonders bevorzugt genannten Restedefinitionen steht Halogen für Fluor, Chlor und Brom, insbesondere für Fluor und Chlor.

Wenn

- G ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff,
- D ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 - A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist
- 10 oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

und wenn

15

G ganz besonders bevorzugt für eine der Gruppen

$$\mathbb{R}^{1}$$
 (b), \mathbb{R}^{2} (c), $-SO_{2}-\mathbb{R}^{3}$ (d) oder \mathbb{R}^{7} (g) steht

in welchen

- L für Sauerstoff steht und
- M für Sauerstoff oder Schwefel steht.
- steht ganz besonders bevorzugt für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder Poly-C₁-C₂-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls

15

einfach durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl,

- R² steht ganz besonders bevorzugt für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
- oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,
 - R³ steht ganz besonders bevorzugt für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl,
 - R⁶ steht ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Allyl, für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl,
 - R⁷ steht ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl,
- 20 R⁶ und R⁷ stehen gemeinsam ganz besonders bevorzugt für einen C₅-C₆-Alkylenrest, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, dann steht
 - A ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 - B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- 25 D ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff oder
 - D auch ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam ganz besonders bevorzugt für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

Wenn

5

G hervorgehoben für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A hervorgehoben für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

B <u>hervorgehoben</u> für Wasserstoff,

10 D <u>hervorgehoben</u> für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, Cyclopentyl,

A und D gemeinsam <u>hervorgehoben</u> mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

15 und wenn

G hervorgehoben für eine der Gruppen

$$R^1$$
 (b), R^2 (c) oder $-SO_2-R^3$ (d) steht,

in welchen

L für Sauerstoff steht und

- M für Sauerstoff steht,
- R¹ steht hervorgehoben für C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,
- R² steht <u>hervorgehoben</u> für C₁-C₈-Alkyl,
- R³ steht <u>hervorgehoben</u> für C₁-C₄-Alkyl, dann steht
- 5 A <u>hervorgehoben</u> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder iso-Butyl,
 - B <u>hervorgehoben</u> für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
 - D hervorgehoben für Wasserstoff oder
 - D auch hervorgehoben für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, mit der Maßgabe, dass dann
 - A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,
- 10 A und D gemeinsam <u>hervorgehoben</u> mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe steht:

Die oben aufgeführten allgemeinen oder in Vorzugsbereichen aufgeführten Restedefinitionen bzw. Erläuterungen können untereinander, also auch zwischen den jeweiligen Bereichen und Vorzugsbereichen beliebig kombiniert werden. Sie gelten für die Endprodukte sowie für die Vor- und Zwischenprodukte entsprechend.

Erfindungsgemäß <u>bevorzugt</u> werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als bevorzugt (vorzugsweise) aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß <u>besonders bevorzugt</u> werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß ganz besonders bevorzugt werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als ganz besonders bevorzugt aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Erfindungsgemäß <u>hervorgehoben</u> werden die Verbindungen der Formel (I), in welchen eine Kombination der vorstehend als hervorgehoben aufgeführten Bedeutungen vorliegt.

Gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffreste wie Alkyl, Alkandiyl oder Alkenyl können, auch in Verbindung mit Heteroatomen, wie z.B. in Alkoxy, soweit möglich, jeweils geradkettig oder verzweigt sein.

Gegebenenfalls substituierte Reste können einfach oder mehrfach substituiert sein, wobei bei 5 Mehrfachsubstitutionen die Substituenten gleich oder verschieden sein können.

Im Einzelnen seien außer den bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen die folgenden Verbindungen der Formel (I-b) und (I-c) genannt:

Tabelle 1

$$G$$
 O
 C_2H_5
 B
 O
 C_2H_5
 CH_3
 $G=t-C_4H_9-CH_2-S-CO$
 CH_3

A	В	D
СН₃	Н	Н
C ₂ H ₅	н	н
C ₃ H ₇	Н	Н
i-C₃H ₇	Н	Н
C ₄ H ₉	Н	Н
i-C ₄ H ₉	Н	н
s-C ₄ H ₉	Н	Н
t-C ₄ H ₉	Н	Н
CH₃	CH ₃	Н
C₂H₅	CH ₃	Н
C ₃ H ₇	CH ₃	Н
i-C₃H ₇	CH ₃	Н

A	В	D
C ₄ H ₉	CH ₃	н
i-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
s-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
t-C ₄ H ₉	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н
_	CH₃	Н
	CH₃	Н
	CH ₃	Н
A .	D	В
-(CH ₂) ₃ -		H
-(CH ₂) ₄ -		н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		Н
-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -		н
-CH₂-CHCH₃-CHCH₃-		н
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		Н
- CH ₂ -CH		Н

·		
A	D	В
Н	CH₃	Н
Н	C ₂ H ₅	Н
Н	C₃H ₇	Н
A	D	В
Н	i-C ₃ H ₇	Н
Н	Δ_	Н
Н		Н
Н	<u> </u>	Н
CH ₃	CH ₃	н
CH ₃	C ₂ H ₅	Н
CH ₃	C ₃ H ₇	Н
CH ₃	i-C₃H ₇	Н
CH ₃	_	н
СН3		н
СН3	<u> </u>	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	C₂H₅	Н

A, B und D wie in Tabelle 1

Tabelle 2 $G = CH_3 - CC$	Tabelle 2	2 (G = C	H2-CC)
---------------------------	-----------	-----	-------	-------	---

Tabelle 3
$$G = C_2H_5$$
-CO

Tabelle 4
$$G = C_3H_7$$
-CO

Tabelle 5
$$G = i-C_3H_7-CO$$

5 Tabelle 6
$$G = C_4H_9$$
-CO

Tabelle 7
$$G = i-C_4H_9-CO$$

Tabelle 8
$$G = s-C_4H_9-CO$$

Tabelle 9
$$G = t-C_4H_9-CO$$

Tabelle 10
$$G = \bigcirc$$
 CC

10 Tabelle 11
$$G = H_3C-O-CH_2-CO$$

Tabelle 12
$$G = H_5C_2$$
-O-CH₂-CO

Tabelle 13
$$G = H_3C-S-CH_2-CO$$

Tabelle 14
$$G = H_5C_2$$
-S-CH₂-CO

Tabelle 15
$$G = CH_3$$
-O-CO

15 Tabelle 16
$$G = C_2H_5$$
-O-CO

Tabelle 17
$$G = C_3H_7$$
-O-CO

Tabelle 18
$$G = i-C_3H_7-O-CO$$

Tabelle 19
$$G = C_4H_9$$
-O-CO

Tabelle 20
$$G = i-C_4H_9-O-CO$$

20 Tabelle 21
$$G = s-C_4H_9-O-CO$$

Tabelle 22
$$G = t-C_4H_9-O-CO$$

Tabelle 23
$$G = t-C_4H_9-CH_2-O-CO$$

Tabelle 24
$$G = C_6H_5 - CH_2 - O - CO$$

Tabelle 25
$$G = C_6H_5$$
-O-CO

25 Tabelle 26
$$G = CH_3$$
-S-CO

Tabelle 27
$$G = C_2H_5$$
-S-CO

Tabelle 28
$$G = C_3H_7$$
-S-CO

Tabelle 29 $G = i-C_3H_7-S-CO$

Tabelle 30 $G = C_4H_9$ -S-CO

Tabelle 31 $G = i-C_4H_9-S-CO$

Tabelle 32 $G = s-C_4H_9-S-CO$

5 Tabelle 33 $G = t-C_4H_9-S-CO$

Tabelle 34 $G = C_6H_5$ -CH₂-S-CO

Tabelle 35 $G = C_6H_5$ -S-CO

Im Einzelnen seien außer bei den Herstellungsbeispielen genannten Verbindungen auch die folgenden Verbindungen der Formel (I-a) genannt:

10

A	D	В
-(CH ₂) ₃ -		Н
-(CH ₂) ₄ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -		Н
-CH ₂ -CH ₂ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -CHCH ₃ -CHCH ₃ -		Н
-CH ₂ -S-(CH ₂) ₂ -		Н
-CH ₂ -CH-CH-		н
Н	CH ₃	Н
н	C₂H₅	Н

A	D	В
н	C₃H ₇	Н
Н	i-C₃H ₇	Н
Н	_	н
Н		H
CH ₃	CH ₃	Н
CH ₃	C ₂ H ₅	Н
CH₃	C₃H ₇	Н
CH ₃	i-C ₃ H ₇	Н
СН3	_	Н
CH ₃		Н
CH ₃		Н
C ₂ H ₅	CH ₃	н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Kombination mit den die Kulturpflanzenverträglichkeit verbessernden Verbindungen (Herbizid-Safenern) als Wirkstoffe genannten cyclischen Ketoenole der Formel (I-a^c) werden im Folgenden definiert.

Bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a'),

in welcher

- G bevorzugt für Wasserstoff (a) steht,
- A bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Alkyl oder gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
 - B bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl steht.

Besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a'),

10 in welcher

15

- G besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht,
- A besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₂-Halogenalkyl mit eins bis drei Fluoratomen oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
- B besonders bevorzugt für Wasserstoff, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl steht.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel (I-a'), in welcher

- G ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff (a) steht,
- A ganz besonders bevorzugt für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-20 Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl steht,
 - B ganz besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht.

Insbesonders bevorzugt sind die Verbindungen der Formel (I-a'), die in der nachfolgenden Tabelle genannt sind:

<u>Tabelle</u>

$$CH_3$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

A	В	D
CH ₃	Н	Н
C ₂ H ₅	Н	Н
C₃H ₇	Н	н
i-C ₃ H ₇	Н	Н
C ₄ H ₉	Н	н
i-C ₄ H ₉	н	Н
s-C ₄ H ₉	Н	Н
t-C ₄ H ₉	Н	н
CH ₃	CH ₃	Н
C ₂ H ₅	CH ₃	н
C₃H ₇	CH₃	Н
i-C₃H ₇	CH₃	н
C ₄ H ₉	CH ₃	н
i-C ₄ H ₉	CH ₃	н
s-C ₄ H ₉	CH₃	Н
t-C ₄ H ₉	CH ₃	н
C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н

A	В	D
	СН₃	н
	СН₃	н
	CH₃	н

Bevorzugte Bedeutungen der oben in Zusammenhang mit den die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernden Verbindungen ("Herbizid-Safenern") der Formeln (IIa), (IIb), (IIc), (IId) und (IIe) aufgeführten Gruppen werden im Folgenden definiert.

m steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

5 A¹ steht bevorzugt für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen

$$R^{19} \longrightarrow R^{19} \longrightarrow R^{19} \longrightarrow R^{19} \longrightarrow R^{21} \longrightarrow R$$

n steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

A² steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Methyl, Ethyl, Methoxycarbonyl oder 10 Ethoxycarbonyl oder Allyloxycarbonyl substituiertes Methylen oder Ethylen,

R¹⁴ steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,

steht bevorzugt für Hydroxy, Mercapto, Amino, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, 1-Methyl-hexyloxy, Allyloxy, 1-Allyloxymethyl-ethoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino,

- R¹⁶ steht bevorzugt für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
- R¹⁷ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl,
- steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, Methoxymethyl, Ethoxymethyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl, Dioxolanylmethyl, Furyl, Furylmethyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R¹⁷ für einen der Reste -CH₂-O-CH₂-CH₂- und -CH₂-CH₂-O-CH₂-CH₂-, die gegebenenfalls substituiert sind durch Methyl, Ethyl, Furyl, Phenyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carbocyclus bilden,
 - R¹⁹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl,
- 20 R²⁰ steht bevorzugt für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl,
- R²¹ steht bevorzugt für Wasserstoff, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Phenyl,
 - X¹ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,
- 30 X² steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl,

Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

- X³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Difluormethyl, Dichlormethyl, Trifluormethyl, Trichlormethyl, Chlordifluormethyl, Fluordichlormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,
- t steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,

5

15

30

- v steht bevorzugt für die Zahlen 0, 1, 2, 3 oder 4,
- R²² steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
- 10 R²³ steht bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl,
 - R²⁴ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, n-, i-, s- oder t-Butylthio, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino oder Diethylamino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclopentyl, Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino, Cyclopentylamino,
- 20 R²⁵ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,
 - R²⁶ steht bevorzugt für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Fluor, Chlor, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy substituiertes Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i- oder s-Butyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor oder Brom substituiertes Propenyl, Butenyl, Propinyl oder Butinyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n-

10

oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R²⁵ für jeweils gegebenenfalls durch Methyl oder Ethyl substituiertes Butan-1,4-diyl (Trimethylen), Pentan-1,5-diyl, 1-Oxa-butan-1,4-diyl oder 3-Oxa-pentan-1,5-diyl,

- 5 X⁴ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,
 - X⁵ steht bevorzugt für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Trifluormethyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Difluormethoxy oder Trifluormethoxy,

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIa) sind in der nachstehenden Tabelle 2 aufgeführt.

Tabelle 2 Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIa)

$$(X^1)_m$$

$$A^1$$
 R^{14}
(IIa)

Beispiel- Nr.	(Positionen) (X¹) _m	A^1	R ¹⁴
Па-1	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OCH	OCH ₃
Па-2	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OC ₂ H	OCH ₃

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X¹) _m	A^1	R ¹⁴
IIa-3	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OCH ₃	OC₂H₅
IIa-4	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C OC ₂ H ₅	OC₂H₅
IIa-5	(2) Cl	N N	OCH₃
IIa-6	(2) Cl, (4) Cl	N N	OCH₃
IIa-7	(2) F	N N	OCH ₃
Па-8	(2) F	CI	OCH ₃

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X¹) _m	A^1	R ¹⁴
Па-9	(2) Cl, (4) Cl	CI ₃ C	OC₂H₅
Па-10	(2) Cl, (4) CF ₃	N N N	OCH ₃
Па-11	(2) Cl	N N F	OCH ₃
Па-12	-	O-N	OC ₂ H ₅
Па-13	(2) Cl, (4) Cl	H ₃ C	OC ₂ H ₅
Па-14	(2) Cl, (4) Cl	C ₃ H ₇ -i	OC ₂ H ₅
Па-15	(2) Cl, (4) Cl	C ₄ H ₉ -t	OC ₂ H ₅
Па-16	(2) Cl, (4) Cl	O-N	OC ₂ H ₅

Beispiel-	(Positionen)		
Nr.	(X¹) _m	A^1	R ¹⁴
Па-17	(2) Cl, (4) Cl	O-N	OC ₂ H₅
Па-18	-		OH

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIb) sind in der nachstehenden Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIb)

Beispiel-	(Position)	(Position)		
Nr.	X ²	X^3	A^2	R ¹⁵
IIb-1	(5)	-	CH ₂	OH
	Cl			
IIb-2	(5)	-	CH ₂	OCH₃
	Cl			
IIb-3	(5)	-	CH ₂	OC₂H₅
	Cl			
IIb-4	(5)	-	CH ₂	OC₃H ₇ -n
	Cl			
IIb-5	(5)	-	CH ₂	OC₃H ₇ -i
	Cl			

Beispiel-	(Position)	(Position)		
Nr.	X ²	X^3	A^2	R ¹⁵
IIb-6	(5)	-	CH ₂	OC₄H ₉ -n
	Cl			
IIb-7	(5)	-	CH ₂	OCH(CH ₃)C ₅ H ₁₁ -n
	C1			
IIb-8	(5)	(2)	CH ₂	ОН
	Cl	F		
IIb-9	(5)	(2)	CH ₂	ОН
	Cl	CI		
Пb-10	(5)	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
	Cl			
Пb-11	(5)	-	CH ₂	OC ₄ H ₉ -i
	Cl			
IIb-12	(5)	-	CH ₂	CH ₂
	Cl			H ₂ C
				H ₂ C
				CH ₂ II H ₂ C CH H ₂ C O C C C C C C C C C C C C C C C C C C
Пb-13	(5)	-	CH ₂	OCH ₂ CH=CH ₂
	Cl		H ₂ C CH	
			1 1	
			^fi\	
IIb-14	(5)	-	C ₂ H ₅	OC₂H₅
	Cl			
			/Ĥ~	
<u> </u>	L	1	<u> </u>	<u> </u>

Beispiel- Nr.	(Position) X ²	(Position)	A ²	R ¹⁵
Пь-15	(5) CI	-	CH ₃	OCH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIc) sind in der nachstehenden Tabelle 4 aufgeführt.

<u>Tabelle 4</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIc)

Beispiel-		
Nr.	R ¹⁶	$N(R^{17}, R^{18})$
Пс-1	CHCl ₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
Пс-2	CHCl₂	H ₃ C CH ₃
IIc-3	CHCl₂	CH ₃
Пс-4	CHCl₂	

Beispiel-	T	
Nr.	R ¹⁶	N(R ¹⁷ , R ¹⁸)
Пс-1	CHCl₂	N(CH ₂ CH=CH ₂) ₂
Пс-5	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃ O C ₆ H ₅
Пс-6	CHCl ₂	CH ₃
IIc-7	CHCl ₂	H ₃ C CH ₃

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IId) sind in der nachstehenden Tabelle 5 aufgeführt.

$$O \bigvee_{R^{24}} \bigvee_{N} (X^5)_v \bigvee_{N} (X^4)_t$$

$$SO_2 \bigvee_{N} (X^4)_t$$
(IId)

<u>Tabelle 5</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IId)

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	\mathbb{R}^{22}	\mathbb{R}^{23}	R ²⁴	(X ⁴) _t	(X ⁵),
IId-1	Н	Н	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-2	H	Н	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	_
IId-3	H	Н	C₃H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
IId-4	Н	H	C₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
Пd-5	H	Н		(2) OCH ₃	-
IId-6	Н	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-7	H	Н	C ₂ H ₅	(5) CH ₃ (2) OCH ₃	
,				(5) CH₃	
Пd-8	H	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-9	н	Н	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-10	H	H	1	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-11	H	Н	OCH₃	(2) OCH₃	-
				(5) CH ₃	

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²²	\mathbb{R}^{23}	R ²⁴	(X ⁴) _t	(X ⁵) _v
IId-12	Н	Н	OC ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-13	H	Н	OC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	
				(5) CH ₃	
IId-14	Н	H	SCH ₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-15	Н	Н	SC₂H₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-16	H	H	SC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-17	H	Н	NHCH₃	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-18	H	Н	NHC₂H₅	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
IId-19	H	н	NHC₃H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
				(5) CH ₃	
Пd-20	н	H	ŅН	(2) OCH ₃	-
				(5) CH₃	
IId-21	H	Н	NHCH ₃	(2) OCH ₃	-
IId-22	Н	Н	NHC₃H₁-i	(2) OCH ₃	

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²²	R ²³	R ²⁴	(X ⁴) _t	(X ⁵) _v
IId-23	H	Н	N(CH ₃) ₂	(2) OCH ₃	-
IId-24	H	Н	N(CH ₃) ₂	(3) CH ₃	-
				(4) CH ₃	
IId-25	H	H	CH ₂ -O-CH ₃	(2) OCH ₃	

Beispiele für die als erfindungsgemäße Herbizid-Safener ganz besonders bevorzugten Verbindungen der Formel (IIe) sind in der nachstehenden Tabelle 6 aufgeführt.

$$R^{25} \xrightarrow{N} (X^5)_v$$

$$SO_2 \xrightarrow{N} (X^4)_i$$
(IIe)

<u>Tabelle 6</u> Beispiele für die Verbindungen der Formel (IIe)

Beispiel-				(Positionen)	(Positionen)
Nr.	R ²²	R ²⁵	R ²⁶	(X ⁴) _t	(X ⁵) _v
Пе-1	Н	H	CH ₃	(2) OCH ₃	-
IIe-2	H	н	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	_
Пе-3	Н	H	C ₃ H ₇ -n	(2) OCH₃	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Пе-4	H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
IIe-5	н	H		(2) OCH ₃	-
Пе-6	H	CH ₃	CH₃	(2) OCH ₃	-

			(Positionen)	(Positionen)
R ²²	\mathbb{R}^{25}	R ²⁶	(X ⁴) _t	(X ⁵) _v
H	Н	CH ₃	(2) OCH ₃	-
			(5) CH₃	
H	H	C ₂ H ₅	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
H	H	C₃H ₇ -n	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
H	H	C ₃ H ₇ -i	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
н	H		(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
H	CH ₃	CH ₃	(2) OCH ₃	-
			(5) CH ₃	
	H H H	H H H H H H H H H	H H CH ₃ H C ₂ H ₅ H H C ₃ H ₇ -n H H H C ₃ H ₇ -i	R ²² R ²⁵ R ²⁶ (X ⁴) _t H H CH ₃ (2) OCH ₃ (5) CH ₃ (5) CH ₃ H H C ₃ H ₇ -n (2) OCH ₃ (5) CH ₃ H H C ₃ H ₇ -i (2) OCH ₃ (5) CH ₃ H H (2) OCH ₃ (5) CH ₃ (5) CH ₃ H CH ₃ (2) OCH ₃ (5) CH ₃ (2) OCH ₃

Als die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Verbindung [Komponente c')] sind Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazol-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron, Dimepiperate und die Verbindungen IIe-5 und IIe-11 am meisten bevorzugt, wobei Cloquintocet-mexyl und Mefenpyr-diethyl besonders hervorgehoben seien.

Beispiele für die erfindungsgemäßen selektiv herbiziden Kombinationen aus jeweils einem Wirkstoff der Formel (I) und jeweils einem der oben definierten Safener sind in der nachstehenden Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Beispiele für die erfindungsgemäßen Kombinationen

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-a	Cloquintocet-mexyl
I-a	Fenchlorazole-ethyl
I-a	Isoxadifen-ethyl
I-a	Mefenpyr-diethyl
I-a	Furilazole
I-a	Fenclorim
I-a	Cumyluron
I-a	Daimuron /Dymron
I-a	Dimepiperate
I-a	IIe-11
I-a	IIe-5
I-b	Cloquintocet-mexyl
I-b	Fenchlorazole-ethyl
I-b	Isoxadifen-ethyl
I-b	Mefenpyr-diethyl
I-b	Furilazole
I-b	Fenclorim
I-b	Cumyluron
I-b	Daimuron /Dymron
I-b	Dimepiperate
I-b	IIe-11
I-b	IIe-5

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-c	Cloquintocet-mexyl
I-c	Fenchlorazole-ethyl
I-c	Isoxadifen-ethyl
I-c	Mefenpyr-diethyl
I-c	Furilazole
I-c	Fenclorim
I-c	Cumyluron
I-c	Daimuron /Dymron
I-c	Dimepiperate
I-c	Пе-5
I-c	Пе-11
I-d	Cloquintocet-mexyl
I-d	Fenchlorazole-ethyl
I-d	Isoxadifen-ethyl
I-d	Mefenpyr-diethyl
I-d	Furilazole
I-d	Fenclorim
I-d	Cumyluron
I-d	Daimuron /Dymron
I-d	Dimepiperate
I-d	Пе-11
I-d	Пе-5
I-e	Cloquintocet-mexyl

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-e	Fenchlorazole-ethyl
I-e	Isoxadifen-ethyl
I-e	Mefenpyr-diethyl
I-e	Furilazole
I-e	Fenclorim
I-e	Cumyluron
I-e	Daimuron /Dymron
I-e	Dimepiperate
I-e	IIe-5
I-e	IIe-11
I-f	Cloquintocet-mexyl
I-f	Fenchlorazole-ethyl
I-f	Isoxadifen-ethyl
I-f	Mefenpyr-diethyl
I-f	Furilazole
I-f	Fenclorim
I-f	Cumyluron
I-f	Daimuron /Dymron
I-f	Dimepiperate
I-f	IIe-5
I-f	He-11
I-g	Cloquintocet-mexyl
I-g	Fenchlorazole-ethyl

Wirkstoffe der Formel (I)	Safener
I-g	Isoxadifen-ethyl
I-g	Mefenpyr-diethyl
I-g	Furilazole
I-g	Fenclorim
I-g	Cumyluron
I-g	Daimuron/Dymron
I-g	Dimepiperate
I-g	IIe-5
I-g	IIe-11
I-a'	Cloquintocet-mexyl
I-a'	Fenchlorazole-ethyl
I-a'	Isoxadifen-ethyl
I-a'	Mefenpyr-diethyl
I-a'	Furilazole
I-a'	Fenclorim
I-a'	Cumyluron
I-a'	Daimuron/Dymron
I-a'	Dimepiperate
I-a'	II-5
I-a'	Пе-11

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-91/07874, WO-A-95/07897).

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 53 -

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIb) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. EP-A-191736).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIc) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-2218097, DE-A-2350547).

5

15

20

25

30

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IId) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. DE-A-19621522 / US-A-6235680).

Die als Safener erfindungsgemäß zu verwendenden Verbindungen der allgemeinen Formel (IIe) sind bekannt und/oder können nach an sich bekannten Verfahren hergestellt werden (vgl. WO-A-99/66795 / US-A-6251827).

Es wurde nun überraschend gefunden, dass die oben definierten Wirkstoffkombinationen aus substituierten Ketoenolen der allgemeinen Formeln (I) sowie (I-a') und Safenern (Antidots) aus der oben aufgeführten Komponente (c') bei sehr guter Nutzpflanzen-Verträglichkeit eine besonders hohe herbizide Wirksamkeit aufweisen und in verschiedenen Kulturen, insbesondere in Getreide (vor allem Weizen), aber auch in Soja, Kartoffeln, Mais und Reis zur selektiven Unkrautbekämpfung verwendet werden können.

Dabei ist es als überraschend anzusehen, dass aus einer Vielzahl von bekannten Safenern oder Antidots, die befähigt sind, die schädigende Wirkung eines Herbizids auf die Kulturpflanzen zu antagonisieren, gerade die oben aufgeführten Verbindungen der Komponente c' geeignet sind, die schädigende
Wirkung von substituierten cyclischen Ketoenolen auf die Kulturpflanzen annähernd vollständig
aufzuheben, ohne dabei die herbizide Wirksamkeit gegenüber den Unkräutern maßgeblich zu beeinträchtigen.

Hervorgehoben sei hierbei die besonders vorteilhafte Wirkung der besonders und am meisten bevorzugten Kombinationspartner aus der Komponente c', insbesondere hinsichtlich der Schonung von Getreidepflanzen, wie z.B. Weizen, Gerste und Roggen, aber auch Mais und Reis, als Kulturpflanzen.

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (A) N-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenylacetyl]-prolinethylester als Ausgangsstoff, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 54 -

$$\begin{array}{c|c} CH_3 & CH_3 \\ \hline \\ CO_2C_2H_5 & \hline \\ CO_2C_2H_5 &$$

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (Bα) 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-ethyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Pivaloylchlorid als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (B) (Variante ß) 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-propyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Acetanhydrid als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (C) 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-1,5-tetramethylen-pyrrolidon-2,4-dion und Chlorameisensäureethylester als Ausgangsverbindungen, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

- 55 -

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante α 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-ethyl-5-methyl-pyrrolidon-2,4-dion und Chlormonothioameisensäuremethylester als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf folgendermaßen wiedergegeben werden:

5

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (D), Variante ß 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion, Schwefelkohlenstoff und Methyliodid als Ausgangskomponenten, so kann der Reaktionsverlauf wie folgt wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 C_2H_5
 CH_3
 CH_3

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (E) 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-1,5-trimethylen-pyrrolidin-2,4-dion und Methansulfonsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

5

10

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (F) 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-isopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Methanthio-phosphonsäurechlorid-(2,2,2-trifluorethylester) als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (G) 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und NaOH als Komponenten, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

$$H_3C$$
 H_3C
 H_3C

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante α 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-propyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Ethylisocyanat als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Reaktionsschema wiedergegeben werden:

Verwendet man beispielsweise gemäß Verfahren (H) Variante ß 3-[(2-Ethyl-4,6-dimethyl)-phenyl]-5-cyclopropyl-5-methyl-pyrrolidin-2,4-dion und Dimethylcarbamidsäurechlorid als Ausgangsprodukte, so kann der Reaktionsverlauf durch folgendes Schema wiedergegeben werden:

5

Die beim erfindungsgemäßen Verfahren (A) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formel (II),

$$\begin{array}{c|c}
A & CO_2R^8 \\
B & C_2H_5 \\
D & O & CH_3
\end{array}$$
(II)

in welcher

10 D, A, B und R⁸ die oben angegebene Bedeutungen haben,

mit $D \neq H$ sind neu.

Verbindungen mit D = H sind teilweise aus WO 01/74770 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren herstellen.

Man erhält die Acylaminosäureester der Formel (II) beispielsweise, wenn man Aminosäurederivate der Formel (XIV),

in welcher

5 D, A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und D ≠ H ist mit 2-Ethyl-4,6-dimethylphenylessigsäurederivaten der Formel (XV),

$$H_3C$$
 Coz COZ COZ COZ

in welcher

Z für eine durch Carbonsäureaktivierungsreagenzien wie Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide

(wie z.B. Dicyclohexylcarbodiimid), Phosphorylierungsreagenzien (wie z.B. POCl₃, BOP-Cl), Halogenierungsmittel wie z.B. Thionylchlorid, Oxalylchlorid, Phosgen oder Chlorameisensäureester eingeführte Abgangsgruppe steht,

acyliert (Chem. Reviews <u>52</u>, 237-416 (1953); Bhattacharya, Indian J. Chem. <u>6</u>, 341-5, 1968, eingangs zitierte Patentliteratur, z.B. WO 01/74770)

15 oder wenn man Acylaminosäuren der Formel (XVI),

in welcher

D, A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben, und $D \neq H$ ist

verestert (Chem. Ind. (London) 1568 (1968)).

Die Verbindungen der Formel (XVI),

$$\begin{array}{c|c}
A & CO_2H \\
C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
C_2H_5
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
CH_3
\end{array}$$
(XVI)

in welcher

5 D, A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben, und D≠ H ist sind ebenfalls neu.

Man erhält die Verbindungen der Formel (XVI), wenn man Aminosäuren der Formel (XVII),

in welcher

D, A und B die oben angegebenen Bedeutungen haben, und D≠ H ist,mit 2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenylessigsäurederivaten der Formel (XV),

$$H_3C$$
 C_2H_5
 COZ
 CH_3
 COZ
 (XV)

in welcher

- Z die oben angegebene Bedeutung hat,
- 15 nach Schotten-Baumann acyliert (Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977, S. 505).

Man erhält die Verbindungen der Formel (XV) beispielsweise, indem man substituierte 2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenylessigsäuren der Formel (XVIII)

$$H_3C$$
 CO_2H
 CO_2H
 CO_2H

bekannt aus WO 01/74770

20

5 mit Halogenierungsmitteln (z.B. Thionylchlorid, Thionylbromid, Oxalylchlorid, Phosgen, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid oder Phosphorpentachlorid), Phosphonylierungsreagenzien wie (z.B. POCl₃, BOP-Cl), Carbonyldiimidazol, Carbonyldiimide (z.B. Dicyclohexylcarbonyldiimid) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels (z.B. gegebenenfalls chlorierten aliphatischen oder aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Toluol oder Methylenchlorid oder Ethern, z.B. Tetrahydrofuran, Dioxan, Methyl-tert.-butylether) bei Temperaturen von -20°C bis 150°C, bevorzugt von -10°C bis 100°C, umsetzt.

Weiterhin ist die Verbindung der Formel (XVIII) prinzipiell in Analogie zu G. C. Lloyd-Jones, Angew. Chem. Int. Ed. 2002, <u>41</u>, 953-956; S.L. Buchwald, W.A. Moradi, JACS 2001, <u>123</u>, 7996-8002 und S. Lee, N.A. Beare, J.F. Hartwig, JACS 2001, <u>123</u>, 8410-8411 herstellbar:

Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Ethyl-4,6-dimethylbrombenzol mit tert.-Butylacetat gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, gegebenenfalls in Gegenwart eines Phosphinliganden und gegebenenfalls in Gegenwart von Palladium-0-verbindungen umsetzt und anschließend mit einer Säure umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren alle gegenüber den Reagentien inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, weiterhin Ether, wie Diethylether, Dimethoxyethan, Tetrahydrofuran und Dioxan.

Als Basen kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren Lithiumamidbasen in Betracht, bevorzugt Lithiumhexyldisilazid, Lithiumdiisopropylamid, Lithiumdicyclohexylamid.

25 Als Phosphinliganden kommen beispielsweise Tri-tert.-butylphosphin und 2-Dicyclohexylphosphino(2'-N,N-dimethylamino)-biphenyl insbesondere in Betracht.

Als Palladium-0-verbindung sei beispielsweise Bis-(dibenzylidenaceton)-palladium genannt.

- 61 -

Als Säuren seien organische Säuren genannt, z. Bsp. Ameisensäure oder anorganische Säuren wie Z. Bsp. Salzsäure oder Schwefelsäure.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -80°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

5

10

15

20

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens werden die Ausgangsstoffe im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet.

Die Verbindungen der Formel (XIV) und (XVII) sind teilweise käuflich, teilweise bekannt und/oder lassen sich nach bekannten Verfahren darstellen (siehe z.B. Compagnon, Miocque Ann. Chim. (Paris) [14] 5, s. 11-22, 23-27 (1970)).

Die für die Verfahren (B) bis (H) ebenfalls benötigten Verbindungen der Formel (I-a'), in welcher A und B die oben angegebene Bedeutung haben sind teilweise aus WO 01/74770 bekannt oder lassen sich nach den dort beschriebenen Verfahren darstellen.

Die zur Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (B), (C), (D), (E), (F), (G) und (H) außerdem als Ausgangsstoffe benötigten Säurehalogenide der Formel (III), Carbonsäureanhydride der Formel (IV), Chlorameisensäureester oder Chlorameisensäureester der Formel (V), Chloramonothioameisensäureester oder Chlordithioameisensäureester der Formel (VI), Alkylhalogenide der Formel (VII), Sulfonsäurechloride der Formel (VIII), Phosphorverbindungen der Formel (IX) und Metallhydroxide, Metallalkoxide oder Amine der Formel (X) und (XI) und Isocyanate der Formel (XII) und Carbamidsäurechloride der Formel (XIII) sind allgemein bekannte Verbindungen der organischen bzw. anorganischen Chemie.

Die Verbindungen der Formeln (XIV) und (XVII) sind darüber hinaus aus den eingangs zitierten Patentanmeldungen bekannt und/oder lassen sich nach den dort angegebenen Methoden herstellen.

Das Verfahren (A) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (II), in welcher

A, B und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben, und D≠ H ist, in Gegenwart eines

Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base einer intramolekularen Kondensation unterwirft.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (A) alle gegenüber den Reaktionsteilnehmern inerten organischen Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Toluol und Xylol, ferner Ether, wie Dibutylether, Tetrahydrofuran,

5

10

15

20

Dioxan, Glykoldimethylether und Diglykoldimethylether, außerdem polare Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid, Sulfolan, Dimethylformamid und N-Methyl-pyrrolidon, sowie Alkohole wie Methanol, Ethanol, Propanol, Iso-Propanol, Butanol, Iso-Butanol und tert.-Butanol.

- 62 -

Als Base (Deprotonierungsmittel) können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetall- und Erdalkalimetalloxide, -hydroxide und -carbonate, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumoxid, Calciumoxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat, die auch in Gegenwart von Phasentransferkatalysatoren wie z.B. Triethylbenzylammoniumchlorid, Tetrabutylammoniumbromid, Adogen 464 (= Methyltrialkyl(C₈-C₁₀)ammoniumchlorid) oder TDA 1 (= Tris-(methoxyethoxyethyl)-amin) eingesetzt werden können. Weiterhin können Alkalimetalle wie Natrium oder Kalium verwendet werden. Ferner sind Alkalimetall- und Erdalkalimetallamide und -hydride, wie Natriumamid, Natriumhydrid und Calciumhydrid, und außerdem auch Alkalimetallalkoholate, wie Natriummethylat, Natriumethylat und Kalium-tert.-butylat einsetzbar.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 50°C und 150°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (A) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (A) setzt man die Reaktionskomponente der Formel (II) und die deprotonierende Base im Allgemeinen in äquimolaren bis etwa doppeltäquimolaren Mengen ein. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 3 Mol) zu verwenden.

Das Verfahren (Bα) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit Carbonsäurehalogeniden der Formel (III) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) alle gegenüber den Säurehalogeniden inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan. Wenn die Hydrolysestabilität des Säurehalogenids es zulässt, kann die Umsetzung auch in Gegenwart von Wasser durchgeführt werden.

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 63 -

5

20

30

Als Säurebindemittel kommen bei der Umsetzung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicycloundecen (DBU), Diazabicyclononen (DBN), Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkali-metall-carbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bα) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

- Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Bα) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-a) oder (I-a') und das Carbonsäurehalogenid der Formel (III) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäurehalogenid in einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- Das Verfahren (Bß) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Verdünnungsmittel verwendet werden, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen. Im übrigen kann auch ein im Überschuss eingesetztes Carbonsäureanhydrid gleichzeitig als Verdünnungsmittel fungieren.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen beim Verfahren (Bß) vorzugsweise diejenigen Säurebindemittel in Frage, die auch bei der Verwendung von Säurehalogeniden vorzugsweise in Betracht kommen.

Die Reaktionstemperatur kann bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (Bß) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen -20°C und +150°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 100°C.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (Bß) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-a) oder (I-a') und das Carbonsäureanhydrid der Formel (IV) im Allgemeinen in jeweils angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, das Carbonsäureanhydrid in

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

einem größeren Überschuss (bis zu 5 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.

- 64 -

Im Allgemeinen geht man so vor, dass man Verdünnungsmittel und im Überschuss vorhandenes Carbonsäureanhydrid sowie die entstehende Carbonsäure durch Destillation oder durch Waschen mit einem organischen Lösungsmittel oder mit Wasser entfernt.

5

20

25

30

Das Verfahren (C) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethiolestern der Formel (V) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Als Säurebindemittel kommen bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle üblichen Säureakzeptoren in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind tertiäre Amine, wie Triethylamin, Pyridin,
DABCO, DBU, DBA, Hünig-Base und N,N-Dimethyl-anilin, ferner Erdalkalimetalloxide, wie
Magnesium- und Calciumoxid, außerdem Alkali- und Erdalkalimetallcarbonate, wie Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat und Calciumcarbonat sowie Alkalihydroxide wie Natriumhydroxid und
Kaliumhydroxid.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (C) alle gegenüber den Chlorameisensäureestern bzw. Chlorameisensäurethiolestern inerten Solventien eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Kohlenwasserstoffe, wie Benzin, Benzol, Toluol, Xylol und Tetralin, ferner Halogenkohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlorkohlenwasserstoff, Chlorbenzol und o-Dichlorbenzol, außerdem Ketone, wie Aceton und Methylisopropylketon, weiterhin Ether, wie Diethylether, Tetrahydrofuran und Dioxan, darüber hinaus Carbonsäureester, wie Ethylacetat, und auch stark polare Solventien, wie Dimethylsulfoxid und Sulfolan.

Die Reaktionstemperatur kann bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und +100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (C) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt.

Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (C) werden die Ausgangsstoffe der Formeln (I-a) oder (I-a') und der entsprechende Chlorameisensäureester bzw. Chlorameisensäurethiolester der Formel (V) im Allgemeinen jeweils in angenähert äquivalenten Mengen verwendet. Es ist jedoch auch möglich, die eine oder andere Komponente in einem größeren Überschuss (bis zu 2 Mol) einzusetzen. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Im

Allgemeinen geht man so vor, dass man ausgefallene Salze entfernt und das verbleibende Reaktionsgemisch durch Abziehen des Verdünnungsmittels einengt.

Das erfindungsgemäße Verfahren (D) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit (Dα) Verbindungen der Formel (VI) in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels oder (Dβ) Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Alkylhalogeniden der Formel (VII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt.

5

10

20

25

Beim Herstellungsverfahren (Dα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-a) oder (I-a') ca. 1 Mol Chlormonothioameisensäureester bzw. Chlordithioameisensäureester der Formel (VI) bei 0 bis 120°C, vorzugsweise bei 20 bis 60°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide, aber auch Halogenalkane.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat das Enolatsalz der Verbindungen (I-a) oder (I-a') dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Beim Herstellungsverfahren (Dβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils die äquimolare Menge bzw. einen Überschuss Schwefelkohlenstoff zu. Man arbeitet hierbei vorzugsweise bei Temperaturen von 0 bis 50°C und insbesondere bei 20 bis 30°C.

Oft ist es zweckmäßig zunächst aus den Verbindungen der Formel (I-a) durch Zusatz einer Base (wie z.B. Kaliumtertiärbutylat oder Natriumhydrid) das entsprechende Salz herzustellen. Man setzt die Verbindung (I-a) jeweils so lange mit Schwefelkohlenstoff um, bis die Bildung der Zwischenverbindung abgeschlossen ist, z.B. nach mehrstündigem Rühren bei Raumtemperatur.

Als Basen können beim Verfahren (Dβ) alle üblichen Protonenakzeptoren eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendbar sind Alkalimetallhydride, Alkalimetallakoholate, Alkali- oder Erdal-kalimetallcarbonate oder -hydrogencarbonate oder Stickstoffbasen. Genannt seien beispielsweise Natriumhydrid, Natriummethanolat, Natriumhydroxid, Calciumhydroxid, Kaliumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat, Triethylamin, Dibenzylamin, Diisopropylethylamin, Pyridin, Chinolin, Diazabi-cyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) und Diazabicycloundecen (DBU).

Als Verdünnungsmittel können bei diesem Verfahren alle üblichen Lösungsmittel verwendet werden.

Vorzugsweise sind verwendbar aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol oder Toluol, Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol oder Ethylenglykol, Nitrile wie Acetonitril, Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, Amide wie Dimethylformamid oder andere polare Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid oder Sulfolan.

Die weitere Umsetzung mit dem Alkylhalogenid der Formel (VII) erfolgt vorzugsweise bei 0 bis 70°C und insbesondere bei 20 bis 50°C. Hierbei wird mindestens die äquimolare Menge Alkylhalogenid eingesetzt.

15 Man arbeitet bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck, vorzugsweise bei Normaldruck.

Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden.

5

10

20

Das erfindungsgemäße Verfahren (E) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (E) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-a) oder (I-a') ca. 1 Mol Sulfonsäurechlorid der Formel (VIII) bei -20 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Das Verfahren (E) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, 25 Ester, Amide, Nitrile, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Ethylacetat, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-a) oder (I-a') dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

- 67 -

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Das erfindungsgemäße Verfahren (F) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit Phosphorverbindungen der Formel (IX) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Beim Herstellungsverfahren (F) setzt man zum Erhalt von Verbindungen der Formel (I-e) auf 1 Mol der Verbindungen (I-a) oder (I-a'), 1 bis 2, vorzugsweise 1 bis 1,3 Mol der Phosphorverbindung der Formel (IX) bei Temperaturen zwischen -40°C und 150°C, vorzugsweise zwischen -10 und 110°C um.

Das Verfahren (F) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

15

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten, polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfide, Sulfone, Sulfoxide etc.

Vorzugsweise werden Acetonitril, Ethylacetat, Dimethylsulfoxid, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid, Methylenchlorid eingesetzt.

Als gegebenenfalls zugesetzte Säurebindemittel kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage wie Hydroxide, Carbonate oder Amine. Beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Pyridin und Triethylamin aufgeführt.

Die Umsetzung kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden der Organischen Chemie. Die Endprodukte werden vorzugsweise durch Kristallisation, chromatographische Reinigung oder durch sogenanntes "Andestillieren", d.h. Entfernung der flüchtigen Bestandteile im Vakuum gereinigt.

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 68 -

Das Verfahren (G) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit Metallhydroxiden bzw. Metallalkoxiden der Formel (X) oder Aminen der Formel (XI), gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, umsetzt.

Als Verdünnungsmittel können bei dem erfindungsgemäßen Verfahren (G) vorzugsweise Ether wie Tetrahydrofuran, Dioxan, Diethylether oder aber Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, aber auch Wasser eingesetzt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren (G) wird im Allgemeinen unter Normaldruck durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt im Allgemeinen zwischen -20°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 0°C und 50°C.

Das erfindungsgemäße Verfahren (H) ist dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formeln (I-a) oder (I-a') jeweils mit (Hα) Verbindungen der Formel (XII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators oder (Hβ) mit Verbindungen der Formel (XIII) gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt.

Bei Herstellungsverfahren (Hα) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-a) oder (I-a')
ca. 1 Mol Isocyanat der Formel (XII) bei 0 bis 100°C, vorzugsweise bei 20 bis 50°C um.

Das Verfahren (Ha) wird vorzugsweise in Gegenwart eines Verdünnungsmittels durchgeführt.

Als Verdünnungsmittel kommen alle inerten organischen Lösungsmittel in Frage, wie Ether, Ester, Amide, Nitrile, Sulfone oder Sulfoxide.

Gegebenenfalls können Katalysatoren zur Beschleunigung der Reaktion zugesetzt werden. Als Katalysatoren können sehr vorteilhaft zinnorganische Verbindungen, wie z.B. Dibutylzinndilaurat eingesetzt werden.

Es wird vorzugsweise bei Normaldruck gearbeitet.

5

10

25

Beim Herstellungsverfahren (Hβ) setzt man pro Mol Ausgangsverbindung der Formeln (I-a) oder (I-a') ca. 1 Mol Carbamidsäurechlorid der Formel (XIII) bei 0 bis 150°C, vorzugsweise bei 20 bis 70°C um.

Als gegebenenfalls zugesetzte Verdünnungsmittel kommen alle inerten polaren organischen Lösungsmittel in Frage wie Ether, Ester, Amide, Sulfone, Sulfoxide oder halogenierte Kohlenwasserstoffe.

Vorzugsweise werden Dimethylsulfoxid, Ethylacetat, Tetrahydrofuran, Dimethylformamid oder Methylenchlorid eingesetzt.

Stellt man in einer bevorzugten Ausführungsform durch Zusatz von starken Deprotonierungsmitteln (wie z.B. Natriumhydrid oder Kaliumtertiärbutylat) das Enolatsalz der Verbindungen (I-a) oder (I-a') dar, kann auf den weiteren Zusatz von Säurebindemitteln verzichtet werden.

Werden Säurebindemittel eingesetzt, so kommen übliche anorganische oder organische Basen in Frage, beispielhaft seien Natriumhydroxid, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Triethylamin oder Pyridin genannt.

Die Reaktion kann bei Normaldruck oder unter erhöhtem Druck durchgeführt werden, vorzugsweise wird bei Normaldruck gearbeitet. Die Aufarbeitung geschieht nach üblichen Methoden.

Die Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzenverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygienesektor vorkommen. Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resistente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus.

5

15

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.

20 Aus der Ordnung der Symphyla z.B. Scutigerella immaculata.

Aus der Ordnung der Thysanura z.B. Lepisma saccharina.

Aus der Ordnung der Collembola z.B. Onychiurus armatus.

Aus der Ordnung der Orthoptera z.B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

10

15

20

25

30

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Phthiraptera z.B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.

Aus der Ordnung der Thysanoptera z.B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, 5 Frankliniella accidentalis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.

Aus der Ordnung der Homoptera z.B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancardella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocnistis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carpocapsa pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambiguella, Homona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.

Aus der Ordnung der Coleoptera z.B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lyctus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 71 -

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fannia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gastrophilus spp., Hyppobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

5

10

15

20

25

30

Aus der Klasse der Arachnida z.B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermanyssus gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptruta oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z.B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch als Herbizide verwendet werden. Die Verbindungen lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Erfindungsgemäß können alle Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Spross, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.

Die erfindungsgemäße Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den Wirkstoffen bzw. Wirkstoffkombinationen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z.B. durch Tauchen, Sprühen, Spritzen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.

- 72 -

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage:

5

15

20

25

30

z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylaryl-polyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Einweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

- 73 -

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z.B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d.h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

15 Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

Fungizide:

25

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin,

Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat,

20 Calciumpolysulfid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Chlozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram,

Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyrithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon,

Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol,

Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumetover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet,

Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyl, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox,

Guazatin,

Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol,

5 Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinealbesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaledione,

Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung,

Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyl, Metconazol,
Methasulfocarb, Methfuroxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil,
Myclozolin,

Nickel-dimethyldithiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol,

Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin.

Paclobutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin,
Polyoxin, Polyoxorim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium,
Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenox, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxyfur,

Quinconazol, Quintozen (PCNB),

Schwefel und Schwefel-Zubereitungen,

Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen,
Thifluzamide, Thiophanate-methyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolylfluanid, Triadimefon,
Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin,
Triflumizol, Triforin, Triticonazol,

Uniconazol,

Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol,

25 Zarilamid, Zineb, Ziram sowie

Dagger G,

OK-8705,

OK-8801,

- α -(1,1-Dimethylethyl)- β -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -fluor- β -propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
- 5 α -(2,4-Dichlorphenyl)- β -methoxy- α -methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,
 - $\alpha \hbox{-(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)-} \\ \beta \hbox{-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1} \\ H-1,2,4-triazol-1-ethanol,$
 - (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon,
 - (E)- α -(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid,
 - {2-Methyl-1-[[[1-(4-methylphenyl)-ethyl]-amino]-carbonyl]-propyl}-carbaminsäure-1-isopropylester
- 10 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,
 - 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,
 - 1-[(Diiodmethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,
 - 1-[[2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,
- 15 1-[[2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,
 - 1-[1-[2-[(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,
 - 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,
 - 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,
 - 2,2-Dichlor-N-[1-(4-chlorphenyl)-ethyl]-1-ethyl-3-methyl-cyclopropancarboxamid,
- 20 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,
 - 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,
 - 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,

- 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,
- 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,
- 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl-β-D-glycopyranosyl)-α-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-5-carbonitril,
- 5 2-Aminobutan,
 - 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,
 - 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,
 - 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,
 - 2-Phenylphenol(OPP),
- 10 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,
 - 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,
 - 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,
 - 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,
 - 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,
- 15 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,
 - 8-(1,1-Dimethylethyl)-N-ethyl-N-propyl-1,4-dioxaspiro[4.5]decan-2-methanamin,
 - 8-Hydroxychinolinsulfat,
 - 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,
 - bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,
- 20 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,
 - cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholin-hydrochlorid,
 - Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,
 - Kaliumhydrogencarbonat,

Methantetrathiol-Natriumsalz,

Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,

Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,

Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,

5 N-(2,3-Dichlor-4-hydroxyphenyl)-1-methyl-cyclohexancarboxamid.

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,

N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,

N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,

N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

10 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,

N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,

N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl)-cyclopropancarboxamid,

N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,

N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,

15 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin -Natriumsalz,

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,

O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioat,

S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,

spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,

20 4-[3,4-Dimethoxyphenyl)-3-(4-fluorphenyl)-acryloyl]-morpholin

Bakterizide:

Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbonsäure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

5 Insektizide / Akarizide / Nematizide:

Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alphacypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin,

Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren,
Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate,
Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanomethrin, Biopermethrin, Bistrifluron, BPMC,
Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,

Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cycloprene, Cycloprothrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,

Deltamethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Diflubenzuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,

Eflusilanate, Emamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopfthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethoprophos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimfos,

Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxacrim, Fenoxycarb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazinam, Fluazuron, Flubrocythrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethilan, Fosthiazate, Fubfenprox, Furathiocarb,

Granuloseviren

15

20

25

Halofenozide, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,

Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,

5

Kempolyederviren

Lambda-cyhalothrin, Lufenuron

Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidathion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin, Milbemycin, Monocrotophos,

Naled, Nitenpyram, Nithiazine, Novaluron

Omethoat, Oxamyl, Oxydemethon M

Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthoat, Phorat, Phosalone,
 Phosmet, Phosphamidon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos,
 Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothiofos, Prothoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin,
 Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,

Quinalphos,

Ribavirin

Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,

Tau-fluvalinate, Tebufenozide, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Terbufos, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Theta-cypermethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocyclam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate, Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,

20 Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii

YI 5302

Zeta-cypermethrin, Zolaprofos

(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanyliden)-methyl]-2,2-dimethylcyclopropancarboxylat

25 (3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat

1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin

- 2-(2-Chlor-6-fluorphenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol
- 2-(Acetlyoxy)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion
- 2-Chlor-N-[[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 2-Chlor-N-[[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid
- 5 3-Methylphenyl-propylcarbamat
 - 4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol

 - 4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon
- 10 4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon

Bacillus thuringiensis strain EG-2348

Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid

Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester

[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinyliden]-cyanamid

15 Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd

Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat

N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin

N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid

N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin

20 N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid

N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid

O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat

N-Cyanomethyl-4-trifluormethyl-nicotinamid

3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyloxy)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol

- 81 -

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne dass der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muss.

5

10

15

20

25

30

Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.

Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.

Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff bzw. Wirkstoffkombinationen durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.

Wie bereits oben erwähnt, können erfindungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.

Besonders bevorzugt werden erfindungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Bio- und Genotypen sein.

Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfindungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwand-

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 82 -

mengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfindungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.

5

10

15

20

25

30

35

Zu den bevorzugten erfindungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Emteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps, Rüben, Zuckerrohr sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z.B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIA, CryIIIB2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im Folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z.B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorten, Sojasorten und

5

10

15

20

30

Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z.B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z.B. Mais), StarLink® (z.B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotn® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizid tolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z.B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z.B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z.B. Mais) vertrieben werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z.B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft mit den erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorzugsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen wirken nicht nur gegen Pflanzen-, Hygiene- und Vorratsschädlinge, sondern auch auf dem veterinärmedizinischen Sektor gegen tierische Parasiten (Ektoparasiten) wie Schildzecken, Lederzecken, Räudemilben, Laufmilben, Fliegen (stechend und leckend), parasitierende Fliegenlarven, Läuse, Haarlinge, Federlinge und Flöhe. Zu diesen Parasiten gehören:

Aus der Ordnung der Anoplurida z.B. Haematopinus spp., Linognathus spp., Pediculus spp., Phtirus spp., Solenopotes spp.

Aus der Ordnung der Mallophagida und den Unterordnungen Amblycerina sowie Ischnocerina z.B.

Trimenopon spp., Menopon spp., Trinoton spp., Bovicola spp., Werneckiella spp., Lepikentron spp., Damalina spp., Trichodectes spp., Felicola spp.

Aus der Ordnung Diptera und den Unterordnungen Nematocerina sowie Brachycerina z.B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Simulium spp., Eusimulium spp., Phlebotomus spp., Lutzomyia spp., Culicoides spp., Chrysops spp., Hybomitra spp., Atylotus spp., Tabanus spp., Haematopota spp., Philipomyia spp., Braula spp., Musca spp., Hydrotaea spp., Stomoxys spp., Haematobia spp., Morellia spp., Fannia spp., Glossina spp., Calliphora spp., Lucilia spp., Chrysomyia spp., Wohlfahrtia spp., Sarcophaga spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Gasterophilus spp., Hippobosca spp., Lipoptena spp., Melophagus spp.

- 84 -

Aus der Ordnung der Siphonapterida z.B. Pulex spp., Ctenocephalides spp., Xenopsylla spp., Ceratophyllus spp.

Aus der Ordnung der Heteropterida z.B. Cimex spp., Triatoma spp., Rhodnius spp., Panstrongylus spp.

Aus der Ordnung der Blattarida z.B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Blattela germanica, Supella spp.

Aus der Unterklasse der Acaria (Acarida) und den Ordnungen der Meta- sowie Mesostigmata z.B. Argas spp., Ornithodorus spp., Otobius spp., Ixodes spp., Amblyomma spp., Boophilus spp., Dermacentor spp., Haemophysalis spp., Hyalomma spp., Rhipicephalus spp., Dermanyssus spp., Raillietia spp., Pneumonyssus spp., Sternostoma spp., Varroa spp.

10

15

20

Aus der Ordnung der Actinedida (Prostigmata) und Acaridida (Astigmata) z.B. Acarapis spp., Cheyletiella spp., Ornithocheyletia spp., Myobia spp., Psorergates spp., Demodex spp., Trombicula spp., Listrophorus spp., Acarus spp., Tyrophagus spp., Caloglyphus spp., Hypodectes spp., Pterolichus spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Otodectes spp., Sarcoptes spp., Notoedres spp., Knemidocoptes spp., Cytodites spp., Laminosioptes spp.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von Arthropoden, die landwirtschaftliche Nutztiere, wie z.B. Rinder, Schafe, Ziegen, Pferde, Schweine, Esel, Kamele, Büffel, Kaninchen, Hühner, Puten, Enten, Gänse, Bienen, sonstige Haustiere wie z.B. Hunde, Katzen, Stubenvögel, Aquarienfische sowie sogenannte Versuchstiere, wie z.B. Hamster, Meerschweinchen, Ratten und Mäuse befallen. Durch die Bekämpfung dieser Arthropoden sollen Todesfälle und Leistungsminderungen (bei Fleisch, Milch, Wolle, Häuten, Eiern, Honig usw.) vermindert werden, so dass durch den Einsatz der erfindungsgemäßen Wirkstoffe eine wirtschaftlichere und einfachere Tierhaltung möglich ist.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen geschieht im Veterinärsektor in bekannter Weise durch enterale Verabreichung in Form von beispielsweise Tabletten, Kapseln, Tränken, Drenchen, Granulaten, Pasten, Boli, des feed-through-Verfahrens, von Zäpfchen, durch parenterale Verabreichung, wie zum Beispiel durch Injektionen (intramuskulär, subcutan, intravenös, intraperitonal u.a.), Implantate, durch nasale Applikation, durch dermale Anwendung in Form beispielsweise des Tauchens oder Badens (Dippen), Sprühens (Spray), Aufgießens (Pour-on und Spot-on), des Waschens, des Einpuderns sowie mit Hilfe von wirkstoffhaltigen Formkörpern, wie Halsbändern, Ohrmarken, Schwanzmarken, Gliedmaßenbändern, Halftern, Markierungsvorrichtungen usw.

Bei der Anwendung für Vieh, Geflügel, Haustiere etc. kann man die Wirkstoffe bzw. Wirkstoff-kombinationen als Formulierungen (beispielsweise Pulver, Emulsionen, fließfähige Mittel), die die Wirkstoffe in einer Menge von 1 bis 80 Gew.-% enthalten, direkt oder nach 100 bis 10 000-facher Verdünnung anwenden oder sie als chemisches Bad verwenden.

Außerdem wurde gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen eine hohe insektizide Wirkung gegen Insekten zeigen, die technische Materialien zerstören.

Beispielhaft und vorzugsweise - ohne jedoch zu limitieren - seien die folgenden Insekten genannt:

Käfer wie

10

Hylotrupes bajulus, Chlorophorus pilosis, Anobium punctatum, Xestobium rufovillosum, Ptilinus pecticornis, Dendrobium pertinex, Ernobius mollis, Priobium carpini, Lyctus brunneus, Lyctus africanus, Lyctus planicollis, Lyctus linearis, Lyctus pubescens, Trogoxylon aequale, Minthes rugicollis, Xyleborus spec. Tryptodendron spec. Apate monachus, Bostrychus capucins, Heterobostrychus brunneus, Sinoxylon spec. Dinoderus minutus.

Hautflügler wie

15 Sirex juvencus, Urocerus gigas, Urocerus gigas taignus, Urocerus augur.

Termiten wie

Kalotermes flavicollis, Cryptotermes brevis, Heterotermes indicola, Reticulitermes flavipes, Reticulitermes santonensis, Reticulitermes lucifugus, Mastotermes darwiniensis, Zootermopsis nevadensis, Coptotermes formosanus.

20 Borstenschwänze wie Lepisma saccharina.

Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nicht-lebende Materialien zu verstehen, wie vorzugsweise Kunststoffe, Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Holzverarbeitungsprodukte und Anstrichmittel.

Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei dem vor Insektenbefall zu schützenden Material um 25 Holz und Holzverarbeitungsprodukte.

Unter Holz und Holzverarbeitungsprodukten, welche durch das erfindungsgemäße Mittel bzw. dieses enthaltende Mischungen geschützt werden kann, ist beispielhaft zu verstehen:

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 86 -

Bauholz, Holzbalken, Eisenbahnschwellen, Brückenteile, Bootsstege, Holzfahrzeuge, Kisten, Paletten, Container, Telefonmasten, Holzverkleidungen, Holzfenster und -türen, Sperrholz, Spanplatten, Tischlerarbeiten oder Holzprodukte, die ganz allgemein beim Hausbau oder in der Bautischlerei Verwendung finden.

5 Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen k\u00f6nnen als solche, in Form von Konzentraten oder allgemein \u00fcblichen Formulierungen wie Pulver, Granulate, L\u00f6sungen, Suspensionen, Emulsionen oder Pasten angewendet werden.

Die genannten Formulierungen können in an sich bekannter Weise hergestellt werden, z.B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit mindestens einem Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgator, Dispergier- und/oder Binde- oder Fixiermittels, Wasser-Repellent, gegebenenfalls Sikkative und UV-Stabilisatoren und gegebenenfalls Farbstoffen und Pigmenten sowie weiteren Verarbeitungshilfsmitteln.

10

15

20

25

30

Die zum Schutz von Holz und Holzwerkstoffen verwendeten insektiziden Mittel oder Konzentrate enthalten den erfindungsgemäßen Wirkstoff in einer Konzentration von 0,0001 bis 95 Gew.-%, insbesondere 0,001 bis 60 Gew.-%.

Die Menge der eingesetzten Mittel bzw. Konzentrate ist von der Art und dem Vorkommen der Insekten und von dem Medium abhängig. Die optimale Einsatzmenge kann bei der Anwendung jeweils durch Testreihen ermittelt werden. Im Allgemeinen ist es jedoch ausreichend 0,0001 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 10 Gew.-%, des Wirkstoffs, bezogen auf das zu schützende Material, einzusetzen.

Als Lösungs- und/oder Verdünnungsmittel dient ein organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein öliges oder ölartiges schwer flüchtiges organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder ein polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch und/oder Wasser und gegebenenfalls einen Emulgator und/oder Netzmittel.

Als organisch-chemische Lösungsmittel werden vorzugsweise ölige oder ölartige Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, eingesetzt. Als derartige schwerflüchtige, wasserunlösliche, ölige und ölartige Lösungsmittel werden entsprechende Mineralöle oder deren Aromatenfraktionen oder mineral-ölhaltige Lösungsmittelgemische, vorzugsweise Testbenzin, Petroleum und/oder Alkylbenzol verwendet.

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

Vorteilhaft gelangen Mineralöle mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Testbenzin mit einem Siedebereich von 170 bis 220°C, Spindelöl mit einem Siedebereich von 250 bis 350°C, Petroleum bzw. Aromaten vom Siedebereich von 160 bis 280°C, Terpentinöl und dgl. zum Einsatz.

- 87 -

In einer bevorzugten Ausführungsform werden flüssige aliphatische Kohlenwasserstoffe mit einem Siedebereich von 180 bis 210°C oder hochsiedende Gemische von aromatischen und aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 180 bis 220°C und/oder Spindeöl und/oder Monochlornaphthalin, vorzugsweise α-Monochlornaphthalin, verwendet.

5

10

15

20

25

30

Die organischen schwerflüchtigen öligen oder ölartigen Lösungsmittel mit einer Verdunstungszahl über 35 und einem Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, können teilweise durch leicht oder mittelflüchtige organisch-chemische Lösungsmittel ersetzt werden, mit der Maßgabe, dass das Lösungsmittelgemisch ebenfalls eine Verdunstungszahl über 35 und einen Flammpunkt oberhalb 30°C, vorzugsweise oberhalb 45°C, aufweist und dass das Insektizid-Fungizid-Gemisch in diesem Lösungsmittelgemisch löslich oder emulgierbar ist.

Nach einer bevorzugten Ausführungsform wird ein Teil des organisch-chemischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisches durch ein aliphatisches polares organisch-chemisches Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch ersetzt. Vorzugsweise gelangen Hydroxyl- und/oder Ester- und/oder Ethergruppen enthaltende aliphatische organisch-chemische Lösungsmittel wie beispielsweise Glycolether, Ester oder dgl. zur Anwendung.

Als organisch-chemische Bindemittel werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung die an sich bekannten wasserverdünnbaren und/oder in den eingesetzten organisch-chemischen Lösungsmitteln löslichen oder dispergier- bzw. emulgierbaren Kunstharze und/oder bindende trocknende Öle, insbesondere Bindemittel bestehend aus oder enthaltend ein Acrylatharz, ein Vinylharz, z.B. Polyvinylacetat, Polyesterharz, Polykondensations- oder Polyadditionsharz, Polyurethanharz, Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz, Phenolharz, Kohlenwasserstoffharz wie Inden-Cumaronharz, Siliconharz, trocknende pflanzliche und/oder trocknende Öle und/oder physikalisch trocknende Bindemittel auf der Basis eines Natur- und/oder Kunstharzes verwendet.

Das als Bindemittel verwendete Kunstharz kann in Form einer Emulsion, Dispersion oder Lösung, eingesetzt werden. Als Bindemittel können auch Bitumen oder bituminöse Substanzen bis zu 10 Gew.-%, verwendet werden. Zusätzlich können an sich bekannte Farbstoffe, Pigmente, wasserabweisende Mittel, Geruchskorrigentien und Inhibitoren bzw. Korrosionsschutzmittel und dgl. eingesetzt werden.

Bevorzugt ist gemäß der Erfindung als organisch-chemische Bindemittel mindestens ein Alkydharz bzw. modifiziertes Alkydharz und/oder ein trocknendes pflanzliches Öl im Mittel oder im Konzentrat enthalten. Bevorzugt werden gemäß der Erfindung Alkydharze mit einem Ölgehalt von mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise 50 bis 68 Gew.-%, verwendet.

- Das erwähnte Bindemittel kann ganz oder teilweise durch ein Fixierungsmittel(gemisch) oder ein Weichmacher(gemisch) ersetzt werden. Diese Zusätze sollen einer Verflüchtigung der Wirkstoffe sowie einer Kristallisation bzw. Ausfällem vorbeugen. Vorzugsweise ersetzen sie 0,01 bis 30 % des Bindemittels (bezogen auf 100 % des eingesetzten Bindemittels).
- Die Weichmacher stammen aus den chemischen Klassen der Phthalsäureester wie Dibutyl-,

 Dioctyl- oder Benzylbutylphthalat, Phosphorsäureester wie Tributylphosphat, Adipinsäureester wie Di-(2-ethylhexyl)-adipat, Stearate wie Butylstearat oder Amylstearat, Oleate wie Butyloleat, Glycerinether oder höhermolekulare Glykolether, Glycerinester sowie p-Toluolsulfonsäureester.
 - Fixierungsmittel basieren chemisch auf Polyvinylalkylethern wie z.B. Polyvinylmethylether oder Ketonen wie Benzophenon, Ethylenbenzophenon.
- Als Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel kommt insbesondere auch Wasser in Frage, gegebenenfalls in Mischung mit einem oder mehreren der oben genannten organisch-chemischen Lösungs- bzw. Verdünnungsmittel, Emulgatoren und Dispergatoren.
 - Ein besonders effektiver Holzschutz wird durch großtechnische Imprägnierverfahren, z.B. Vakuum, Doppelvakuum oder Druckverfahren, erzielt.
- Die anwendungsfertigen Mittel können gegebenenfalls noch weitere Insektizide und gegebenenfalls noch ein oder mehrere Fungizide enthalten.
 - Als zusätzliche Zumischpartner kommen vorzugsweise die in der WO 94/29 268 genannten Insektizide und Fungizide in Frage. Die in diesem Dokument genannten Verbindungen sind ausdrücklicher Bestandteil der vorliegenden Anmeldung.
- Als ganz besonders bevorzugte Zumischpartner können Insektizide, wie Chlorpyriphos, Phoxim, Silafluofin, Alphamethrin, Cyfluthrin, Cypermethrin, Deltamethrin, Permethrin, Imidacloprid, NI-25, Flufenoxuron, Hexaflumuron, Transfluthrin, Thiacloprid, Methoxyphenoxid und Triflumuron,
 - sowie Fungizide wie Epoxyconazole, Hexaconazole, Azaconazole, Propiconazole, Tebuconazole, Cyproconazole, Metconazole, Imazalil, Dichlorfluanid, Tolylfluanid, 3-Iod-2-propinyl-butyl-carbamat, N-Octyl-isothiazolin-3-on und 4,5-Dichlor-N-octylisothiazolin-3-on, sein.

30

Zugleich können die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zum Schutz vor Bewuchs von Gegenständen, insbesondere von Schiffskörpern, Sieben, Netzen, Bauwerken, Kaianlagen und Signalanlagen, welche mit See- oder Brackwasser in Verbindung kommen, einge-

setzt werden.

Bewuchs durch sessile Oligochaeten, wie Kalkröhrenwürmer sowie durch Muscheln und Arten der Gruppe Ledamorpha (Entenmuscheln), wie verschiedene Lepas- und Scalpellum-Arten, oder durch Arten der Gruppe Balanomorpha (Seepocken), wie Balanus- oder Pollicipes-Species, erhöht den Reibungswiderstand von Schiffen und führt in der Folge durch erhöhten Energieverbrauch und darüber hinaus durch häufige Trockendockaufenthalte zu einer deutlichen Steigerung der Betriebs-

10 kosten.

15

20

25

Neben dem Bewuchs durch Algen, beispielsweise Ectocarpus sp. und Ceramium sp., kommt insbesondere dem Bewuchs durch sessile Entomostraken-Gruppen, welche unter dem Namen Cirripedia (Rankenflusskrebse) zusammengefasst werden, besondere Bedeutung zu.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, eine hervorragende Antifouling (Antibewuchs)-Wirkung aufweisen.

Durch Einsatz von erfindungsgemäßen Verbindungen allein oder in Kombination mit anderen Wirkstoffen, kann auf den Einsatz von Schwermetallen wie z.B. in Bis(trialkylzinn)-sulfiden, Tri-n-butylzinnlaurat, Tri-n-butylzinnchlorid, Kupfer(I)-oxid, Triethylzinnchlorid, Tri-n-butyl(2-phenyl-4-chlorphenoxy)-zinn, Tributylzinnoxid, Molybdändisulfid, Antimonoxid, polymerem Butyltitanat, Phenyl-(bispyridin)-wismutchlorid, Tri-n-butylzinnfluorid, Manganethylenbisthiocarbamat, Zinkdimethyldithiocarbamat, Zinkethylenbisthiocarbamat, Zink- und Kupfersalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Bisdimethyldithiocarbamoylzinkethylenbisthiocarbamat, Zinkoxid, Kupfer(I)-ethylen-bisdithiocarbamat, Kupferthiocyanat, Kupfernaphthenat und Tributylzinnhalogeniden verzichtet werden oder die Konzentration dieser Verbindungen entscheidend reduziert werden.

Die anwendungsfertigen Antifoulingfarben können gegebenenfalls noch andere Wirkstoffe, vorzugsweise Algizide, Fungizide, Herbizide, Molluskizide bzw. andere Antifouling-Wirkstoffe enthalten.

Als Kombinationspartner für die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel eignen sich vorzugsweise:

30 Algizide wie

Endothal, Fentinacetat, Isoproturon, Methabenzthiazuron, Oxyfluorfen, Quinoclamine und Terbutryn;

Fungizide wie

5

20

25

Benzo[b]thiophencarbonsäurecyclohexylamid-S,S-dioxid, Dichlofluanid, Fluorfolpet, 3-Iod-2-propinyl-butylcarbamat, Tolylfluanid und Azole wie

Azaconazole, Cyproconazole, Epoxyconazole, Hexaconazole, Metconazole, Propiconazole und Tebuconazole;

Molluskizide wie

Fentinacetat, Metaldehyd, Methiocarb, Niclosamid, Thiodicarb und Trimethacarb;

10 oder herkömmliche Antifouling-Wirkstoffe wie

4,5-Dichlor-2-octyl-4-isothiazolin-3-on, Diiodmethylparatrylsulfon, 2-(N,N-Dimethylthiocarbamo-ylthio)-5-nitrothiazyl, Kalium-, Kupfer-, Natrium- und Zinksalze von 2-Pyridinthiol-1-oxid, Pyridintriphenylboran, Tetrabutyldistannoxan, 2,3,5,6-Tetrachlor-4-(methylsulfonyl)-pyridin, 2,4,5,6-Tetrachloroisophthalonitril, Tetramethylthiuramdisulfid und 2,4,6-Trichlorphenylmaleinimid.

Die verwendeten Antifouling-Mittel enthalten die erfindungsgemäßen Wirkstoff der erfindungsgemäßen Verbindungen in einer Konzentration von 0,001 bis 50 Gew.-%, insbesondere von 0,01 bis 20 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Antifouling-Mittel enthalten desweiteren die üblichen Bestandteile wie z.B. in Ungerer, *Chem. Ind.* 1985, 37, 730-732 und Williams, Antifouling Marine Coatings, Noyes, Park Ridge, 1973 beschrieben.

Antifouling-Anstrichmittel enthalten neben den algiziden, fungiziden, molluskiziden und erfindungsgemäßen insektiziden Wirkstoffen insbesondere Bindemittel.

Beispiele für anerkannte Bindemittel sind Polyvinylchlorid in einem Lösungsmittelsystem, chlorierter Kautschuk in einem Lösungsmittelsystem, Acrylharze in einem Lösungsmittelsystem insbesondere in einem wässrigen System, Vinylchlorid/Vinylacetat-Copolymersysteme in Form wässriger Dispersionen oder in Form von organischen Lösungsmittelsystemen, Butadien/Styrol/Acrylnitril-Kautschuke, trocknende Öle, wie Leinsamenöl, Harzester oder modifizierte Hartharze in Kombination mit Teer oder Bitumina, Asphalt sowie Epoxyverbindungen, geringe Mengen Chlorkautschuk, chloriertes Polypropylen und Vinylharze.

Gegebenenfalls enthalten Anstrichmittel auch anorganische Pigmente, organische Pigmente oder Farbstoffe, welche vorzugsweise in Seewasser unlöslich sind. Ferner können Anstrichmittel Materialien, wie Kolophonium enthalten, um eine gesteuerte Freisetzung der Wirkstoffe zu ermöglichen. Die Anstriche können ferner Weichmacher, die rheologischen Eigenschaften beeinflussende Modifizierungsmittel sowie andere herkömmliche Bestandteile enthalten. Auch in Self-Polishing-Antifouling-Systemen können die erfindungsgemäßen Verbindungen oder die oben genannten Mischungen eingearbeitet werden.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere von Insekten, Spinnentieren und Milben, die in geschlossenen Räumen, wie beispielsweise Wohnungen, Fabrikhallen, Büros, Fahrzeugkabinen u.ä. vorkommen. Sie können zur Bekämpfung dieser Schädlinge allein oder in Kombination mit anderen Wirk- und Hilfsstoffen in Haushaltsinsektizid-Produkten verwendet werden. Sie sind gegen sensible und resistente Arten sowie gegen alle Entwicklungsstadien wirksam. Zu diesen Schädlingen gehören:

Aus der Ordnung der Scorpionidea z.B. Buthus occitanus.

5

10

Aus der Ordnung der Acarina z.B. Argas persicus, Argas reflexus, Bryobia ssp., Dermanyssus gallinae, Glyciphagus domesticus, Ornithodorus moubat, Rhipicephalus sanguineus, Trombicula alfreddugesi, Neutrombicula autumnalis, Dermatophagoides pteronissimus, Dermatophagoides forinae.

Aus der Ordnung der Araneae z.B. Aviculariidae, Araneidae.

20 Aus der Ordnung der Opiliones z.B. Pseudoscorpiones chelifer, Pseudoscorpiones cheiridium, Opiliones phalangium.

Aus der Ordnung der Isopoda z.B. Oniscus asellus, Porcellio scaber.

Aus der Ordnung der Diplopoda z.B. Blaniulus guttulatus, Polydesmus spp.

Aus der Ordnung der Chilopoda z.B. Geophilus spp.

25 Aus der Ordnung der Zygentoma z.B. Ctenolepisma spp., Lepisma saccharina, Lepismodes inquilinus.

Aus der Ordnung der Blattaria z.B. Blatta orientalies, Blattella germanica, Blattella asahinai, Leucophaea maderae, Panchlora spp., Parcoblatta spp., Periplaneta australasiae, Periplaneta americana, Periplaneta brunnea, Periplaneta fuliginosa, Supella longipalpa.

- 92 -

Aus der Ordnung der Saltatoria z.B. Acheta domesticus.

10

Aus der Ordnung der Dermaptera z.B. Forficula auricularia.

Aus der Ordnung der Isoptera z.B. Kalotermes spp., Reticulitermes spp.

Aus der Ordnung der Psocoptera z.B. Lepinatus spp., Liposcelis spp.

Aus der Ordnung der Coleptera z.B. Anthrenus spp., Attagenus spp., Dermestes spp., Latheticus oryzae, Necrobia spp., Ptinus spp., Rhizopertha dominica, Sitophilus granarius, Sitophilus oryzae, Sitophilus zeamais, Stegobium paniceum.

Aus der Ordnung der Diptera z.B. Aedes aegypti, Aedes albopictus, Aedes taeniorhynchus, Anopheles spp., Calliphora erythrocephala, Chrysozona pluvialis, Culex quinquefasciatus, Culex pipiens, Culex tarsalis, Drosophila spp., Fannia canicularis, Musca domestica, Phlebotomus spp., Sarcophaga carnaria, Simulium spp., Stomoxys calcitrans, Tipula paludosa.

Aus der Ordnung der Lepidoptera z.B. Achroia grisella, Galleria mellonella, Plodia interpunctella, Tinea cloacella, Tinea pellionella, Tineola bisselliella.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z.B. Ctenocephalides canis, Ctenocephalides felis, Pulex irritans, Tunga penetrans, Xenopsylla cheopis.

Aus der Ordnung der Hymenoptera z.B. Camponotus herculeanus, Lasius fuliginosus, Lasius niger, Lasius umbratus, Monomorium pharaonis, Paravespula spp., Tetramorium caespitum.

Aus der Ordnung der Anoplura z.B. Pediculus humanus capitis, Pediculus humanus corporis, Phthirus pubis.

Aus der Ordnung der Heteroptera z.B. Cimex hemipterus, Cimex lectularius, Rhodinus prolixus, Triatoma infestans.

Die Anwendung im Bereich der Haushaltsinsektizide erfolgt allein oder in Kombination mit anderen geeigneten Wirkstoffen wie Phosphorsäureestern, Carbamaten, Pyrethroiden, Wachstumsregulatoren oder Wirkstoffen aus anderen bekannten Insektizidklassen.

Die Anwendung erfolgt in Aerosolen, drucklosen Sprühmitteln, z.B. Pump- und Zerstäubersprays, Nebelautomaten, Foggern, Schäumen, Gelen; Verdampferprodukten mit Verdampferplättehen aus Cellulose oder Kunststoff, Flüssigverdampfern, Gel- und Membranverdampfern, propellerge- 93 -

triebenen Verdampfern, energielosen bzw. passiven Verdampfungssystemen, Mottenpapieren, Mottensäcken und Mottengelen, als Granulate oder Stäube, in Streuködern oder Köderstationen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können auch als Defoliants, Desiccants, Krautabtötungsmittel und insbesondere als Unkrautvernichtungsmittel verwendet werden. Unter Unkraut im weitesten Sinne sind alle Pflanzen zu verstehen, die an Orten aufwachsen, wo sie unerwünscht sind. Ob die erfindungsgemäßen Stoffe als totale oder selektive Herbizide wirken, hängt im wesentlichen von der angewendeten Menge ab.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können z.B. bei den folgenden Pflanzen verwendet werden:

Dikotyle Unkräuter der Gattungen: Abutilon, Amaranthus, Ambrosia, Anoda, Anthemis, Aphanes, Atriplex, Bellis, Bidens, Capsella, Carduus, Cassia, Centaurea, Chenopodium, Cirsium, Convolvulus, Datura, Desmodium, Emex, Erysimum, Euphorbia, Galeopsis, Galinsoga, Galium, Hibiscus, Ipomoea, Kochia, Lamium, Lepidium, Lindernia, Matricaria, Mentha, Mercurialis, Mullugo, Myosotis, Papaver, Pharbitis, Plantago, Polygonum, Portulaca, Ranunculus, Raphanus, Rorippa,
 Rotala, Rumex, Salsola, Senecio, Sesbania, Sida, Sinapis, Solanum, Sonchus, Sphenoclea, Stellaria, Taraxacum, Thlaspi, Trifolium, Urtica, Veronica, Viola, Xanthium.

<u>Dikotyle Kulturen der Gattungen:</u> Arachis, Beta, Brassica, Cucumis, Cucurbita, Helianthus, Daucus, Glycine, Gossypium, Ipomoea, Lactuca, Linum, Lycopersicon, Nicotiana, Phaseolus, Pisum, Solanum, Vicia.

- Monokotyle Unkräuter der Gattungen: Aegilops, Agropyron, Agrostis, Alopecurus, Apera, Avena, Brachiaria, Bromus, Cenchrus, Commelina, Cynodon, Cyperus, Dactyloctenium, Digitaria, Echinochloa, Eleocharis, Eleusine, Eragrostis, Eriochloa, Festuca, Fimbristylis, Heteranthera, Imperata, Ischaemum, Leptochloa, Lolium, Monochoria, Panicum, Paspalum, Phalaris, Phleum, Poa, Rottboellia, Sagittaria, Scirpus, Setaria, Sorghum.
- Monokotyle Kulturen der Gattungen: Allium, Ananas, Asparagus, Avena, Hordeum, Oryza, Panicum, Saccharum, Secale, Sorghum, Triticale, Triticum, Zea.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen ist jedoch keineswegs auf diese Gattungen beschränkt, sondern erstreckt sich in gleicher Weise auch auf andere Pflanzen.

30 Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen eignen sich in Abhängigkeit von der Konzentration zur Totalunkrautbekämpfung, z.B. auf Industrie- und Gleisanlagen und auf 5

10

20

25

30

Wegen und Plätzen mit und ohne Baumbewuchs. Ebenso können die erfindungsgemäßen Wirkstoffe zur Unkrautbekämpfung in Dauerkulturen, z.B. Forst, Ziergehölz-, Obst-, Wein-, Citrus-, Nuss-, Bananen-, Kaffee-, Tee-, Gummi-, Ölpalm-, Kakao-, Beerenfrucht- und Hopfenanlagen, auf Zier- und Sportrasen und Weideflächen sowie zur selektiven Unkrautbekämpfung in einjährigen Kulturen eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen bzw. Wirkstoffkombinationen zeigen starke herbizide Wirksamkeit und ein breites Wirkungsspektrum bei Anwendung auf dem Boden und auf oberirdische Pflanzenteile. Sie eignen sich in gewissem Umfang auch zur selektiven Bekämpfung von monokotylen und dikotylen Unkräutern in monokotylen und dikotylen Kulturen, sowohl im Vorauflauf- als auch im Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in bestimmten Konzentrationen bzw. Aufwandmengen auch zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und pilzlichen oder bakteriellen Pflanzenkrankheiten verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- oder Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können in die üblichen Formulierungen übergeführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Spritzpulver, Suspensionen, Pulver, Stäubemittel, Pasten, lösliche Pulver, Granulate, Suspensions-Emulsions-Konzentrate, Wirkstoff-imprägnierte Natur- und synthetische Stoffe sowie Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen.

Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln.

Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Xylol, Toluol, oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylene oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z.B. Erdölfraktionen, mineralische und pflanzliche Öle, Alkohole, wie Butanol oder Glykol sowie deren Ether und Ester, Ketone wie Aceton, Methylethylketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser.

Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z.B. Ammoniumsalze und natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomeenerde und

synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate, als feste Trägerstoffe für Granulate kommen in Frage: z.B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Bims, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnußschalen, Maiskolben und Tabakstengeln; als Emulgier- und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z.B. nichtionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäure-Ester, Polyoxyethylen-Fettalkohol-Ether, z.B. Alkylarylpolyglykolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate; als Dispergiermittel kommen in Frage: z.B. Lignin-Sulfitablaugen und Methylcellulose.

5

15

20

Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulvrige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z.B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90 %.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Herbiziden und/oder mit Stoffen, welche die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessern ("Safenern") zur Unkrautbekämpfung verwendet werden, wobei Fertigformulierungen oder Tankmischungen möglich sind. Es sind also auch Mischungen mit Unkrautbekämpfungsmitteln möglich, welche ein oder mehrere bekannte Herbizide und einen Safener enthalten.

Für die Mischungen kommen bekannte Herbizide infrage, beispielsweise

Acetochlor, Acifluorfen (-sodium), Aclonifen, Alachlor, Alloxydim (-sodium), Ametryne, Amicarbazone, Amidochlor, Amidosulfuron, Anilofos, Asulam, Atrazine, Azafenidin, Azimsulfuron, Beflubutamid, Benazolin (-ethyl), Benfuresate, Bensulfuron (-methyl), Bentazon, Benzfendizone, Benzobicyclon, Benzofenap, Benzoylprop (-ethyl), Bialaphos, Bifenox, Bispyribac (-sodium), Bromobutide, Bromofenoxim, Bromoxynil, Butachlor, Butafenacil (-allyl), Butroxydim, Butylate,
 Cafenstrole, Caloxydim, Carbetamide, Carfentrazone (-ethyl), Chlomethoxyfen, Chloramben, Chloridazon, Chlorimuron (-ethyl), Chlornitrofen, Chlorsulfuron, Chlortoluron, Cinidon (-ethyl), Cinmethylin, Cinosulfuron, Clefoxydim, Clethodim, Clodinafop (-propargyl), Clomazone, Clome-

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 96 -

5

10

15

20

25

30

35

prop, Clopyralid, Clopyrasulfuron (-methyl), Cloransulam (-methyl), Cumyluron, Cyanazine, Cybutryne, Cyclosulfamuron, Cycloxydim, Cyhalofop (-butyl), 2,4-D, 2,4-DB, Desmedipham, Diallate, Dicamba, Dichlorprop (-P), Diclofop (-methyl), Diclosulam, Diethatyl (-ethyl), Difenzoquat, Diflufenican, Diflufenzopyr, Dimefuron, Dimepiperate, Dimethachlor, Dimethametryn, Dimethenamid, Dimexyflam, Dinitramine, Diphenamid, Diquat, Dithiopyr, Diuron, Dymron, Epropodan, EPTC, Esprocarb, Ethalfluralin, Ethametsulfuron (-methyl), Ethofumesate, Ethoxyfen, Ethoxysulfuron, Etobenzanid, Fenoxaprop (-P-ethyl), Fentrazamide, Flamprop (-isopropyl, -isopropyl-L, -methyl), Flazasulfuron, Florasulam, Fluazifop (-P-butyl), Fluazolate, Flucarbazone (sodium), Flufenacet, Flumetsulam, Flumiclorac (-pentyl), Flumioxazin, Flumipropyn, Flumetsulam, Fluorochloridone, Fluoroglycofen (-ethyl), Flupoxam, Flupropacil, Flurpyrsulfuron (-methyl, -sodium), Flurenol (-butyl), Fluridone, Fluroxypyr (-butoxypropyl, -meptyl), Flurprimidol, Flurtamone, Fluthiacet (-methyl), Fluthiamide, Fomesafen, Foramsulfuron, Glufosinate (-ammonium), Glyphosate (-isopropylammonium), Halosafen, Haloxyfop (-ethoxyethyl, -P-methyl), Hexazinone, Imazamethabenz (-methyl), Imazamethapyr, Imazamox, Imazapic, Imazapyr, Imazaquin, Imazethapyr, Imazosulfuron, Iodosulfuron (-methyl, -sodium), Ioxynil, Isopropalin, Isoproturon, Isouron, Isoxaben, Isoxachlortole, Isoxaflutole, Isoxapyrifop, Lactofen, Lenacil, Linuron, MCPA, Mecoprop, Mefenacet, Mesosulfurone, Mesotrione, Metamitron, Metazachlor, Methabenzthiazuron, Metobenzuron, Metobromuron, (alpha-) Metolachlor, Metosulam, Metoxuron, Metribuzin, Metsulfuron (-methyl), Molinate, Monolinuron, Naproanilide, Napropamide, Neburon, Nicosulfuron, Norflurazon, Orbencarb, Oryzalin, Oxadiargyl, Oxadiazon, Oxasulfuron, Oxaziclomefone, Oxyfluorfen, Paraquat, Pelargonsäure, Pendimethalin, Pendralin, Pentoxazone, Phenmedipham, Picolinafen, Pinoxaden, Piperophos, Pretilachlor, Primisulfuron (methyl), Profluazol, Prometryn, Propachlor, Propanil, Propaquizafop, Propisochlor, Propoxycarbazone (-sodium), Propyzamide, Prosulfocarb, Prosulfuron, Pyraflufen (-ethyl), Pyrazogyl, Pyrazolate, Pyrazosulfuron (-ethyl), Pyrazoxyfen, Pyribenzoxim, Pyributicarb, Pyridate, Pyridatol, Pyriftalid, Pyriminobac (-methyl), Pyrithiobac (-sodium), Quinchlorac, Quinmerac, Quinoclamine, Quizalofop (-P-ethyl, -P-tefuryl), Rimsulfuron, Sethoxydim, Simazine, Simetryn, Sulcotrione, Sulfentrazone, Sulfometuron (-methyl), Sulfosate, Sulfosulfuron, Tebuthiuron, Tepraloxydim, Terbuthylazine, Terbutryn, Thenylchlor, Thiafluamide, Thiazopyr, Thidiazimin, Thifensulfuron (-methyl), Thiobencarb, Tiocarbazil, Tralkoxydim, Triallate, Triasulfuron, Tribenuron (methyl), Triclopyr, Tridiphane, Trifluralin, Trifloxysulfuron, Triflusulfuron (-methyl), Tritosulfuron.

Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Fungiziden, Insektiziden, Akariziden, Nematiziden, Schutzstoffen gegen Vogelfraß, Pflanzennährstoffen und Bodenstrukturverbesserungsmitteln ist möglich.

Die Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Streuen.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe bzw. Wirkstoffkombinationen können sowohl vor als auch nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden. Sie können auch vor der Saat in den Boden eingearbeitet werden.

Die angewandte Wirkstoffmenge kann in einem größeren Bereich schwanken. Sie hängt im wesentlichen von der Art des gewünschten Effektes ab. Im Allgemeinen liegen die Aufwandmengen zwischen 1 g und 10 kg Wirkstoff pro Hektar Bodenfläche, vorzugsweise zwischen 5 g und 5 kg pro ha.

10

15

20

25

30

Der vorteilhafte Effekt der Kulturpflanzen-Verträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen ist bei bestimmten Konzentrationsverhältnissen besonders stark ausgeprägt. Jedoch können die Gewichtsverhältnisse der Wirkstoffe in den Wirkstoffkombinationen in relativ großen Bereichen variiert werden. Im allgemeinen entfallen auf 1 Gewichtsteil Wirkstoff der Formel (I) Salzen 0,001 bis 1000 Gewichtsteile, vorzugsweise 0,01 bis 100 Gewichtsteile, besonders bevorzugt 0,05 bis 20 Gewichtsteile einer der oben unter (c') genannten, die Kulturpflanzen Verträglichkeit verbessernden Verbindungen (Antidots/Safener).

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen werden im allgemeinen in Form von Fertigformulierungen zur Anwendung gebracht. Die in den Wirkstoffkombinationen enthaltenen Wirkstoffe können aber auch in Einzelformulierungen bei der Anwendung gemischt, d.h. in Form von Tankmischungen zur Anwendung gebracht werden.

Für bestimmte Anwendungszwecke, insbesondere im Nachauflauf-Verfahren, kann es ferner vorteilhaft sein, in die Formulierungen als weitere Zusatzstoffe pflanzenverträgliche mineralische oder vegetabilische Öle (z.B. das Handelspräparat "Rako Binol") oder Ammoniumsalze wie z.B. Ammoniumsulfat oder Ammoniumrhodanid aufzunehmen.

Die neuen Wirkstoffkombinationen können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder der daraus durch weiteres Verdünnen bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, Pulver, Pasten und Granulate angewandt werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z.B. durch Gießen, Spritzen, Sprühen, Stäuben oder Streuen.

Die Aufwandmengen der erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können in einem gewissen Bereich variiert werden; sie hängen u.a. vom Wetter und von den Bodenfaktoren ab. Im allgemeinen

liegen die Aufwandmengen zwischen 0,001 und 5 kg pro ha, vorzugsweise zwischen 0,005 und 2 kg pro ha, besonders bevorzugt zwischen 0,01 und 0,5 kg pro ha.

Die erfindungsgemäßen Wirkstoffkombinationen können vor und nach dem Auflaufen der Pflanzen appliziert werden, also im Vorauflauf und Nachauflauf-Verfahren.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Safener können je nach ihren Eigenschaften zur Vorbehandlung des Saatgutes der Kulturpflanze (Beizung der Samen) verwendet werden oder vor der Saat in die Saatfurchen eingebracht oder vor dem Herbizid separat angewendet werden oder zusammen mit dem Herbizid vor oder nach dem Ablaufen der Pflanzen angewendet werden.

Die Herstellung und die Verwendung der erfindungsgemäßen Wirkstoffe geht aus den nach-10 folgenden Beispielen hervor.

Herstellungsbeispiele

Beispiel I-a-1

5

10

15

2-Ethyl-4,6-dimethylphenylessigsäure (1,5 g, 7,8 mmol) sowie 1,36 g 2-Ethylaminopropionsäure-ethylester (1,2 eq) und 4,3 ml Triethylamin (3,9 eq) wurde in 60 ml Tetrahydrofuran (THF) vorgelegt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Man setzt 0,44 ml Phosphoroxychlorid zu und erhitzt 6 h unter Rückfluss zum Sieden. Nach Einengen der Lösung im Vakuum wird der Rückstand in Ethylacetat aufgenommen und der entstehende Rückstand abfiltriert. Nach Trocknen der organischen Phase mit Natriumsulfat und Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum wurde das erhaltene Produkt A ohne weitere Reinigung umgesetzt.

Hierzu wurden 1.22 g Kalium-tert.-butylat in einer Lösung von 18 ml DMF vorgelegt und A in einer Lösung von 35 ml DMF innerhalb einer Stunde zugetropft. Man ließ 60 h bei Raumtemperatur rühren und goss anschließend auf Wasser. Die Lösung wurde mit Salzsäure auf pH = 2 eingestellt und 20 min gerührt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert und mit n-Heptan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 630 mg (2,3 mmol), 29,5 % der Theorie, Fp. 205-207°C.

In Analogie zu Beispiel (I-a-1) und gemäß der allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-a)

BspNr.	В	A	D	Fp°C
I-a-2	H	C ₂ H ₅	CH ₃	231-234
I-a-3	н	H		220-223
I-a-4	Н	—CH ₂ —C	(CH ₂) ₃	- 230

Beispiel I-b-1

5 0,137 g der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 wurden in 9 ml wasserfreiem Essigsäureethylester vorgelegt und 0,08 ml Triethylamin zugetropft. Unter Rückfluss werden 0,05 ml Methoxyessigsäurechlorid in 3 ml Essigsäureethylester zugetropft und 4 h unter Rückfluss gerührt. Nach Abkühlen wird mit 10 ml Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen, die wässrige Phase mit Essigsäureethylester nachextrahiert, die organischen Phasen vereinigt, über Magnesiumsulfat getrocknet und einrotiert.

5

Ausbeute: 0,144 g, 79,2 % der Theorie, 1 H-NMR, 300 MHz, CDCl₃: δ = 2,13, 2,28 (2s, Ar <u>CH</u>₃), 3,32 (s, O<u>CH</u>₃) ppm.

In Analogie zu Beispiel (I-b-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-b)

$$R^1$$
 C_2H_5
 C_3H_5
 C_4H_5
 C_5H_3
 C_7H_5
 C_7H

Fp.°C R^1 Bsp.-Nr. В Α \mathbf{D} 122 I-b-2 CH₂ CH_3 H i-C₃H₇ I-b-3 CH₃ i-C₃H₇ H t-C₄H₉ 1,1 (t, 3 H, Ar-CH₂-CH₃), 2,37 (m, 2 H, H₃C-CH₂-Ar) 116 H Η t-C₄H₉ I-b-4 i-C₃H₇ I-b-5 H H H₃CO-CH₂i-C₄H₉ 0.95 (m, 6H, CH(<u>CH</u>₃)₂) 2.3 (s, 3H, Ar-4-CH₃) *1.80 (m, 1H, CH₂-CH(CH₃)₂) Н i-C₃H₇ . I-b-6 Н i-C₄H₉ 2.10, 2.15 (2s, 3H, Ar-2-CH₃) 4.65 (m, 1H, _N-CH) I-b-7 H i-C₃H₇ H i-C₃H₇ 67 Н t-C₄H₉ I-b-8 H i-C₄H₉ 184-185 I-b-9 CH₃ H CH₃ CH_3

I-b-10	CH ₃	D-	Н	i-C ₃ H ₇	124-130
I-b-11	СН3	C ₂ H ₅	H	i-C ₃ H ₇	133-135
I-b-12	CH ₃	СН3	Н	H ₃ CO-CH ₂ -	137
I-b-13	СН3	і-С4Н9	н	H ₃ CO-CH ₂ -	* 1.40, 1.45 (2s,3H, N-C CH ₃) 3.20 (s, 3H, CH ₂ -O-CH ₃)
I-b-14	CH ₃	i-C ₄ H ₉	Н	t-C ₄ H ₉	144
I-b-15	CH ₃	i-C ₃ H ₇	H	i-C ₃ H ₇	148
I-b-16	СН3	CH ₃	Н	H ₅ C ₂ O-CH ₂ -	107-109
I-b-17	CH ₃	С ₂ Н ₅	Н	H ₅ C ₂ O-CH ₂ -	* 2.49 (m, 2H, CH ₂ -Ar) 4.01 (dq, 2H, CO- <u>CH</u> ₂ O)
I-b-18	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	Н	i-C ₃ H ₇	145-147

*) 1 H-NMR, 300 MHz, CDCl₃: $\delta = ppm$.

Beispiel I-c-1

$$H_3C$$
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3
 CH_3

0,137 g (0,5 mmol) der Verbindung gemäß Beispiel I-a-1 und 0,056 g (0,55 mmol) Triethylamin in 8 ml wasserfreiem Dichlormethan werden 15 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschließend gibt man 0,08 g (0,55 mmol) Chlorameisensäureethylester hinzu. Es wird unter dünnschicht-chromatographischer Kontrolle gerührt. Nach Abkühlung gibt man 5 ml Natriumcarbonatlösung

hinzu und trennt dann die organische Phase ab. Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel gereinigt (Essigsäureethylester/n-Heptan, 1:1).

Ausbeute: 116,1 mg, 44,8 % der Theorie. (¹H-NMR, CDCl₃, 2,43 ppm (m, CH₂-Aryl), 1,11 ppm CH₃-CH₂-Aryl, 6,86 ppm (s breit 2 H Aryl-H).

5 In Analogie zu Beispiel (I-c-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung erhält man folgende Verbindungen der Formel (I-c)

$$R^2$$
- M
 O
 C_2H_5
 C_3
 C_4
 C_5
 C_4
 C_5
 C_5
 C_7
 C_8
 C_8

BspNr.	В	A	D	M	R ²	Fp°C
I-c-2	СН3	СН3	H	0	C ₂ H ₅	83
I-c-3	СН3	i-C ₃ H ₇	Н	0	C ₂ H ₅	Harz
I-c-4	Н	Н	D-	0	C ₂ H ₅	*2.26 (s, 3H; 4-CH ₃ -Ar), 4.32 (s,2H; -NCH ₂ -), 4.21 (q, 2H,O- <u>CH₂</u> CH ₃)
I-c-5	Н	—СН ₂ —	(CH ₂) ₃	0	C ₂ H ₅	*2.29 (s,3H,4-CH ₃ -Ar), 4.17 (m,2H, O- <u>CH₂-CH₃)</u>
I-c-6	СН3	C ₃ H ₇	Н	0	С2Н5	*2.26 (s,3H,4-CH ₃ -Ar), 1,45, (d,3H -N-C- <u>CH₃</u>), 3,98 (m,2H,O- <u>CH₂-</u> CH ₃)
I-c-7	СН3	\triangleright	Н	0	C ₂ H ₅	*2.26 (s,3H,4-CH ₃ -Ar), 1.52 (d,3H, -N-C- <u>CH₃</u>), 4.01 (q,2H, O- <u>CH₂-CH₃</u>)
I-c-8	СН3	С ₂ Н ₅	H	Ο	C ₂ H ₅	*2.26 (s,3H,4-CH ₃ -Ar), 1.48 (s, 3H, N-C-CH ₃) 3.97 (q, 2H,O- <u>CH</u> ₂ -CH ₃)

I-c-9	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	н	0	C ₂ H ₅	117-121
I-c-10	H	C ₂ H ₅	СН3	0	C ₂ H ₅	* 2.16 (s, 3H, Ar-CH ₃) 4.17 (m, 2H, O <u>CH₂</u> CH ₃)
I-c-11	СН3	i-C ₄ H ₉	Н	0	C ₂ H ₅	118

^{* &}lt;sup>1</sup>H-NMR (300 MHz in CDCl₃), Verschiebungen δ in ppm.

Beispiel I-d-1

0,076 g (0,265 mmol) der Verbindung gemäß Bsp. I-a'-5 wird in 10 ml Dichlormethan vorgelegt und mit 0,04 ml Triethylamin versetzt. Man gibt 0,02 ml Methansulfonsäurechlorid portionsweise zu und lässt 24 h bei Raumtemperatur rühren. Es wird mit 5 %iger NaHCO₃-Lösung versetzt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird im Vakuum zur Trockne eingeengt und der erhaltene Rückstand chromatographisch mit Essigsäureethylester/n-Heptan (Gradient 1/4 nach 2/1) gereinigt.

Ausbeute: 0,048 g (47 % d. Theorie), Fp. 187-190°C.

Beispiel I-d-2

5

10

In Analogie zu Bsp. I-d-1 erhält man das Beispiel I-d-2 mit einem Schmelzpunkt von 102°C.

Als Beispiele (I-a') seien folgende Verbindungen genannt:

BspNr.	A	В	Fp°C
I-a'-1	CH ₃	СН3	>220°C
I-a'-2	i-C ₃ H ₇	СН3	*2.00 (m, 1H, C <u>H(</u> CH ₃) ₂ , 6.90 (s, br, 2H, Ar H)
I-a'-3	i-C ₃ H ₇	Н	*2.20 (m, 1H, CH(CH ₃) ₂ , 3.95 (m, 1H, CH-CH(CH ₃) ₂)
I-a'-4	i-C ₄ H ₉	Н	*0.95 (2d, 6H, CH(CH ₃) ₂ , 4.00 (d, br, 1H, CH-i-C ₄ H ₉)
I-a'-5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	182-183
I-a'-6	C ₃ H ₇	СН3	203
I-a'-7	<u>></u>	СН3	132
I-a'-8	C ₂ H ₅	CH ₃	131
I-a'-9	i-C4H9	СН3	80

^{*} $^{1}\mbox{H-NMR}$ (300 MHz in CDCl3), Verschiebungen δ in ppm.

5 Beispiel II-1

- 106 -

1,5 g 2-Ethyl-4,6-dimethylphenylessigsäure (7,8 mmol) und 1,4 g 2-Ethyl-sarkosin-ethylesterhydrochlorid und 4,24 ml Triethylamin werden in 60 ml THF vorgelegt und 10 min bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 0,44 ml Phosphoroxychlorid wird für 6 h auf Rückfluss erhitzt. Die Reaktionslösung wird unter vermindertem Druck eingeengt, in Essigsäureethylester aufgenommen und der unlösliche Rückstand abgetrennt. Die organische Lösung wird mit Wasser gewaschen und anschließend mit Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Nach Filtration über Kieselgel mit Essigsäureethylester/n-Heptan (1/4) werden die erhaltenen 1,68 g direkt weiter zur Herstellung von Beispiel I-a-2 umgesetzt.

In Analogie zu Beispiel (II-1) und gemäß den allgemeinen Angaben zur Herstellung wurden weitere Zwischenprodukte der Formel (II) hergestellt, die ohne weitere Charakterisierung direkt zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I-a) eingesetzt wurden.

Herstellung von 2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenylessigsäure (XVIII-1)

Komponente K

5

10

15

20

Zu 30,5 mmol einer frisch hergestellten Lithiumdicyclohexylamid-Lösung werden bei 18°C 2.998 g tert.-Butylacetat hinzugegeben. Hierbei steigt die Temperatur von 18 auf 31°C. Nach 5 min. wird bei 28°C eine entgaste Mischung von 5 g 2-Ethyl-4,6-dimethyl-brombenzol und 135 mg Bis-(dibenzylidenaceton)-paladium und 0,047 g Tri-tert.-butyl-phosphin als 0,5 molare Lösung in Toluol hinzugegeben. Die Temperatur steigt auf 54°C an und man kühlt dann auf Raumtemperatur ab. Man gießt auf eine Mischung von 30 ml Salzsäure und 200 ml Wasser und extrahiert 2 mal mit 600 ml Dichlormethan. Man trennt die organische Phase ab und trocknet mit Natriumsulfat. Das zähe 5.7 g Öl wird ohne weitere Reinigung weiter umgesetzt.

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

5,7 g der Komponente K werden in 100 ml Ameisensäure 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gießt anschließend auf 500 ml Eiswasser, läßt 30 min bei Raumtemperatur nachrühren und saugt den entstandenen Feststoff ab. Zum Trocknen nimmt man den Rückstand in Dichlormethan auf und trocknet diese Lösung mit Natriumsulfat. Nach Einengen erhält man so 3.67 g an 2-Ethyl-4,6-dimethyl-phenylessigsäure, was einer Gesamtausbeute von 81 % über alle Stufen entspricht. Fp. 128-129°C.

5

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

- 108 -

Anwendungsbeispiele

Beispiel A

5

10

Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen weden in Holzfasertöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Ede abgedeckt und im Gewächshaus unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2-3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Einblattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 600 l/ha unter zusatz von 0,2 % Netzmittel auf die grünen Pflanzenteile gesprüht. Nach ca. 3 Wochen Standzeit der Versuchspflanzen im Gewächshaus unter optimalen Wachstumsbedingungen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Gewächshaus	g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria
Bsp. I-c-3	320	90	100	90
Bsp. I-b-3	320	90	70	80
Bsp.I-a-1	320	80	100	90
Bsp. Ia-2	320	80	100	90
Bsp I-c-1	320	90	100	100

Gewächs- haus	g a.i./ha	Avena sativa	Lolium	Setaria	Sinapis	Stellaria
Bsp. I-b-2	320	100	100	100	70	80
Bsp. I-c-2	320	100	100	100	70	70
Bsp. I-a-3	320	80	100	90	70	-

Beispiel B

5

10

Herbizide Wirkung im Nachauflauf

Samen von mono- bzw. dikotylen Unkraut- bzw. Kulturpflanzen werden in Holzfaserföpfen oder in Plastiktöpfen in sandigem Lehmboden ausgelegt, mit Erde abgedeckt und im Gewächshaus, während der Vegetationsperiode auch im Freien außerhalb des Gewächshauses, unter guten Wachstumsbedingungen angezogen. 2 bis 3 Wochen nach der Aussaat werden die Versuchspflanzen im Ein- bis Drei-Blattstadium behandelt. Die als Spritzpulver (WP) oder Flüssigkeit (EC) formulierten Testverbindungen werden in verschiedenen Dosierungen mit einer Wasseraufwandmenge von umgerechnet 300 l/ha unter Zusatz von Netzmitteln (0,2 bis 0,3 %) auf die Pflanzen und die Bodenoberfläche gespritzt. 3 bis 4 Wochen nach Behandlung der Versuchspflanzen wird die Wirkung der Präparate visuell im Vergleich zu unbehandelten Kontrollen bonitiert (herbizide Wirkung in Prozent (%): 100 % Wirkung = Pflanzen sind abgestorben, 0 % Wirkung = wie Kontrollpflanzen).

Verwendung von Safenern

- Soll zusätzlich getestet werden, ob Safener die Pflanzenverträglichkeit von Testsubstanzen bei den Kulturpflanzen verbessern können, werden folgende Möglichkeiten für die Anwendung des Safeners verwendet:
 - Samen der Kulturpflanzen werden vor der Aussaat mit der Safenersubstanz gebeizt (Angabe der Safenermenge in Prozent bezogen auf das Samengewicht)
- Kulturpflanzen werden vor Anwendung der Testsubstanzen mit dem Safener mit einer bestimmten Hektaraufwandmenge gespritzt (üblicherweise 1 Tag von Anwendung der Prüfsubstanzen)
 - der Safener wird zusammen mit der Testsubstanz als Tankmischung appliziert (Angabe der Safenermenge in g/ha oder als Verhältnis zum Herbizid).
- Durch Vergleich der Wirkung von Testsubstanzen auf Kulturpflanzen, welche ohne und mit Safener behandelt wurden, kann die Wirkung der Safenersubstanz beurteilt werden.

Gefäßversuche mit Getreide im Gewächshaus

Mefenpyr 1 Tag vor Herbizidapplikation

	Aufwandmenge	Sommergerste	Sommerweizen
	g a.i./ha	beobachtet (%)	Beobachtet (%)
Beispiel I-a'-2	100	20	25
Beispiel I-a'-2 + Mefenpyr	100+100	10	5

	Aufwandmenge	Sommergerste	Sommerweizen
	g a.i./ha	beobachtet (%)	Beobachtet (%)
Beispiel I-c-3	100	30	20
	50	30	15
	25	10	10
Beispiel I-c-3	100 + 100	10	10
+ Mefenpyr	50 + 100	10	10
	25 + 100	5	5

	Aufwandmenge	Sommergerste
	g a.i./ha	beobachtet (%)
Beispiel I-b-2	100	30
	50	20
	25	15
Beispiel I-b-2	100 + 100	15
+ Mefenpyr	50 + 100	15
	25 + 100	10

	Aufwandmenge	Sommergerste
	g a.i./ha	beobachtet (%)
Beispiel I-a'-6	100	30
	50	10
Beispiel I-a'-6	100 + 100	10
+ Mefenpyr	50 + 100	. 0

	Aufwandmenge	Sommerweizen
	g a.i./ha	beobachtet (%)
Beispiel I-a'-6	100	70
	50	50
	25	30
	12,5	10
Beispiel I-a'-6	100 + 100	30
+ Mefenpyr	50 + 100	20
	25 + 100	10
	12,5 + 100	0

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

- 113 -

Beispiel C

Phaedon-Test (Spritzbehandlung)

Lösungsmittel:

78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

10

0,5 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Chinakohlblattscheiben (Brassica pekinensis) werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt und nach dem Abtrocknen mit Larven des Meerrettichblattkäfers (Phaedon cochleariae) besetzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Käferlarven abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Käferlarven abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute 15 Wirksamkeit:

Tabelle C

pflanzenschädigende Insekten

Phaedon-Test (Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5d	
Beispiel I-b-18	500	100	
Beispiel I-b-10	500	100	

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

- 115 -

Beispiel D

Tetranychus-Test (Spritzbehandlung)

Lösungsmittel:

78 Gewichtsteile Aceton

1,5 Gewichtsteile Dimethylformamid

5 Emulgator:

0,5 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit emulgatorhaltigem Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Bohnenblattscheiben (*Phaseolus vulgaris*), die von allen Stadien der Gemeinen Spinnmilbe (*Tetranychus urticae*) befallen sind, werden mit einer Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration gespritzt.

Nach der gewünschten Zeit wird die Wirkung in % bestimmt. Dabei bedeutet 100 %, dass alle Spinnenmilben abgetötet wurden; 0 % bedeutet, dass keine Spinnenmilben abgetötet wurden.

Bei diesem Test zeigen z.B. die folgenden Verbindungen der Herstellungsbeispiele gute 15 Wirksamkeit:

Tabelle D

pflanzenschädigende Milben

Tetranychus-Test (OP-resistent / Spritzbehandlung)

Wirkstoffe	Wirkstoffkonzentration in g/ha	Abtötungsgrad in % nach 5d	
Beispiel I-b-18	100	100 .	
Beispiel I-b-10	100	90	

5

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646 - 117 -

Beispiel E

Grenzkonzentrations-Test / Bodeninsekten-Behandlung transgener Pflanzen

Testinsekt:

Diabrotica balteata - Larven im Boden

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

5 Emulgator:

15

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel, gibt die angegebene Menge Emulgator zu und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Die Wirkstoffzubereitung wird auf den Boden gegossen. Dabei spielt die Konzentration des Wirkstoffs in der Zubereitung praktisch keine Rolle, entscheidend ist allein die Wirkstoffgewichtsmenge pro Volumeneinheit Boden, welche in ppm (mg/l) angegeben wird. Man füllt den Boden in
0,25 l Töpfe und lässt diese bei 20°C stehen.

Sofort nach dem Ansatz werden je Topf 5 vorgekeimte Maiskörner der Sorte YIELD GUARD (Warenzeichen von Monsanto Domp., USA) gelegt. Nach 2 Tagen werden in den behandelten Boden die entsprechenden Testinsekten gesetzt. Nach weiteren 7 Tagen wird der Wirkungsgrad des Wirkstoffs durch Auszählen der aufgelaufenen Maispflanzen bestimmt (1 Pflanze = 20 % Wirkung).

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

- 118 -

Beispiel F

Heliothis virescens - Test - Behandlung transgener Pflanzen

Lösungsmittel:

7 Gewichtsteile Aceton

Emulgator:

10

1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether

Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und der angegebenen Menge Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

Sojatriebe (Glycine max) der Sorte Roundup Ready (Warenzeichen der Monsanto Comp. USA) werden durch Tauchen in die Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration behandelt und mit der Tabakknospenraupe Heliothis virescens besetzt, solange die Blätter noch feucht sind.

1

Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Insekten bestimmt.

Patentansprüche

1. Verbindungen der Formel (I)

in welcher

5 G für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $SO_{\overline{q}}R^{3}$ (d), R^{6}

steht, worin

- E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,
- L für Sauerstoff oder Schwefel steht,
- 10 M für Sauerstoff oder Schwefel steht,
 - R¹ für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl oder Alkoxy substituiertes Cycloalkyl oder Heterocyclyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Phenylalkyl, Phenylalkenyl oder Hetaryl steht,
- 15 R² für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Polyalkoxyalkyl oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, Phenyl oder Benzyl steht,
 - R³, R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkoxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkylthio, Alkenylthio oder

Cycloalkylthio oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl, Benzyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

PCT/EP2004/012646

- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Cycloalkyl, Alkenyl, Alkoxy, Alkoxyalkyl, für jeweils gegebenenfalls substituiertes Phenyl oder Benzyl stehen, oder gemeinsam mit dem N-Atom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls Sauerstoff oder Schwefel enthaltenden, gegebenenfalls substituierten Cyclus bilden,
- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls durch Halogen substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkoxyalkyl oder Alkylthioalkyl oder für gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht,
- B für Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxyalkyl steht,
- D für Wasserstoff oder für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl, oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl steht oder
- A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenden, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus stehen,

und wenn

5

10

- G für Wasserstoff (a) steht, dann steht
- 20 A für Wasserstoff oder Alkyl,
 - B für Wasserstoff oder Alkyl,
 - D für einen gegebenenfalls substituierten Rest aus der Reihe Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkoxyalkyl, Alkylthioalkyl oder gegebenenfalls substituiertes Cycloalkyl, oder
- A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für einen gesättigten oder ungesättigten und gegebenenfalls mindestens ein Heteroatom enthaltenen, im A,D-Teil unsubstituierten oder substituierten Cyclus.
 - 2. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher wenn
 - G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

10

15

20

A für Wasserstoff oder C₁-C₈-Alkyl,

B für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

D für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiylgruppe

und wenn

G für eine der Gruppen

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

R¹ steht für jeweils gegebenenfalls einfach bis siebenfach durch Halogen, einfach bis zweifach durch Cyano, einfach durch COR¹³, C=N-OR¹³, CO₂R¹³ oder

CO—N
$$\stackrel{\textstyle R^{13}}{\stackrel{\textstyle \sim}{R^{13'}}}$$
 substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₆-

alkyl, C_1 - C_6 -Alkylthio- C_1 - C_6 -alkyl oder Poly- C_1 - C_4 -alkoxy- C_1 - C_4 -alkyl oder für

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff und/oder Schwefel ersetzt sind,

5

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl, C_1 - C_6 -Halogenalkoxy, C_1 - C_6 -Alkylsulfinyl oder C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl substituiertes Phenyl, Phenyl- C_1 - C_2 -alkyl oder Phenyl- C_2 -Alkenyl,

10

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen oder C_1 - C_6 -Alkyl substituiertes 5- oder 6-gliedriges Hetaryl steht, mit ein oder zwei Heteroatomen aus der Reihe Sauerstoff, Schwefel und Stickstoff,

R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl oder Poly-C₁-C₆-alkoxy-C₂-C₆-alkyl,

15

für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_6 -Alkoxy substituiertes C_3 - C_8 -Cycloalkyl oder

für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Cyano, Nitro, C_1 - C_6 -Alkyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Halogenalkyl oder C_1 - C_6 -Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

20

R³ für gegebenenfalls einfach bis mehrfach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

25

R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkoxy, C₁-C₈-Alkylamino, Di-(C₁-C₈-alkyl)amino, C₁-C₈-Alkylthio oder C₂-C₈-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, Nitro, Cyano, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Halogenalkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Halogenalkylthio, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Halogenalkyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,

30

R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₁-C₈-Alkoxy,

C₃-C₈-Alkenyl oder C₁-C₈-Alkoxy-C₂-C₈-alkyl, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Halogenalkyl oder C₁-C₈-Alkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₄-Alkyl substituierten C₃-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist,

5

R¹³ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₃-C₆-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Halogen, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

10

R^{13'} für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₃-C₆-Alkenyl steht, dann steht

15

A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₁-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₆-Alkoxy substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl,

B für Wasserstoff, C₁-C₆-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,

20

D für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen substituiertes C₁-C₈-Alkyl, C₁-C₈-Alkenyl, C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder C₁-C₆-Alkylthio-C₂-C₄-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₂-Halogenalkyl substituiertes C₃-C₈-Cycloalkyl, oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₆-Alkandiyl- oder C₃-C₆-Alkendiylgruppe, in welchen jeweils gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach substituiert sind durch Halogen, Hydroxy, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy, oder durch eine weitere, einen ankondensierten Ring bildende C₃-C₆-Alkandiyl-, C₃-C₆-Alkendiyl- oder C₄-C₆-Alkandiylgruppe.

25

- 3. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher wenn
 - G für Wasserstoff (a) steht, dann steht
 - A für Wasserstoff oder C₁-C₆-Alkyl,

30

B für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

10

D für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₂-C₃-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl, C₁-C₂-Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist,

oder A und D stehen gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10

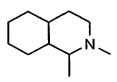
$$\bigcap_{N}$$

$$\bigcirc$$

AD-1

AD-4

$$\bigcap_{N}$$



AD-7

AD-9

AD-10

und wenn

10

15

20

25

G für eine der Gruppen

$$R^{1}$$
 (b), R^{2} (c), $SO_{\overline{2}}R^{3}$ (d), R^{6} R^{5} (e), E (f) oder R^{7} (g) steht,

in welchen

E für ein Metallionäquivalent oder ein Ammoniumion steht,

L für Sauerstoff oder Schwefel steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis fünffach durch Fluor oder Chlor, einfach durch Cyano, einfach durch CO-R¹³, C=N-OR¹³ oder CO₂R¹³ substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, Poly-C₁-C₃-alkoxy-C₁-C₂-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₂-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, in welchem gegebenenfalls eine oder zwei nicht direkt benachbarte Methylengruppen durch Sauerstoff ersetzt sind,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkylthio, C₁-C₄-Alkylsulfinyl, C₁-C₄-Alkylsulfonyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₂-Halogenalkyl oder C₁-C₂-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom oder C₁-C₂-Alkyl substituiertes Pyrazolyl, Thiazolyl, Pyridyl, Pyrimidyl, Furanyl oder Thienyl steht,

R² für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₁₀-Alkyl, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₄-alkyl oder Poly-C₁-C₄-alkoxy-C₂-C₄-alkyl,

für gegebenenfalls einfach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₇-Cycloalkyl oder

10

15

20

25

für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, C₁-C₄-Alkyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁴ und R⁵ unabhängig voneinander für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylamino, Di-(C₁-C₆-alkyl)amino, C₁-C₆-Alkylthio oder C₃-C₄-Alkenylthio oder für jeweils gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Nitro, Cyano, C₁-C₃-Alkoxy, Trifluormethoxy, C₁-C₃-Alkylthio, C₁-C₃-Alkyl oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl, Phenoxy oder Phenylthio stehen,
- R⁶ und R⁷ unabhängig voneinander für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₃-C₆-Alkenyl oder C₁-C₆-Alkoxy-C₂-C₆-alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, Brom, Trifluormethyl, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes Phenyl, oder zusammen für einen gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituierten C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist,
 - R¹³ für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₄-Alkenyl, C₃-C₄-Alkinyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl oder für C₃-C₆-Cycloalkyl steht, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, dann steht
- A für Wasserstoff, für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₃-alkyl oder C₁-C₄-Alkylthio-C₁-C₃-alkyl oder für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl,
 - B für Wasserstoff, C₁-C₄-Alkyl oder C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl,
 - D für Wasserstoff oder
- 30 D auch für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Alkenyl, C₁-C₄-Alkoxy- C₂-C₃-alkyl oder C₁-C₄-

Alkylthio- C_2 - C_3 -alkyl, für gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Fluor, Chlor, C_1 - C_2 -Alkyl, C_1 - C_2 -Alkoxy oder Trifluormethyl substituiertes C_3 - C_6 -Cycloalkyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff oder C₁-C₃-Alkyl steht, oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₅-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch C₁-C₂-Alkyl oder C₁-C₂-Alkoxy substituiert ist,

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für eine der Gruppen AD-1 bis AD-10

AD-10

4. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

B für Wasserstoff,

D für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, oder

A und D gemeinsam für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist

oder A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

und wenn

15 G für eine der Gruppen

$$\begin{array}{c|c}
O \\
R^1 \text{ (b),}
\end{array}
\begin{array}{c}
L \\
M
\end{array}
\begin{array}{c}
R^2 \\
\text{(c),}
\end{array}
-SO_2-R^3 \text{ (d) oder}$$

$$\begin{array}{c}
R^7 \\
R^7
\end{array}
\begin{array}{c}
\text{(g) steht,}$$

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff oder Schwefel steht,

20 R¹ für jeweils gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl, C₁-C₂-Alkoxy-C₁-C₂-alkyl, C₁-C₂-alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch

10

15

20

25

Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl oder Methoxy substituiertes Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, Methoxy, Ethoxy, Methylthio, Ethylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl,

für jeweils gegebenenfalls einfach durch Chlor, Brom oder Methyl substituiertes Furanyl, Thienyl oder Pyridyl steht,

R² für C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₁-C₃-Alkoxy-C₂-C₃-alkyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,

oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Methyl, Methoxy, Trifluormethyl oder Trifluormethoxy substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,

- R³ steht für gegebenenfalls einfach bis dreifach durch Fluor oder Chlor substituiertes C₁-C₄-Alkyl oder für jeweils gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, Cyano oder Nitro substituiertes Phenyl oder Benzyl steht,
- R⁶ für Wasserstoff, für C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Allyl, für gegebenenfalls einfach durch Fluor, Chlor, Brom, Methyl, Methoxy oder Trifluormethyl substituiertes Phenyl steht,
- R⁷ für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder Allyl steht,
- R⁶ und R⁷ gemeinsam für einen C₅-C₆-Alkylenrest stehen, in welchem gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff ersetzt ist, dann steht
- A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Trifluormethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl.
- B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,
- D für Wasserstoff oder

- D auch für Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, sek.-Butyl, iso-Butyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, mit der Maßgabe, dass dann
- A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam für eine C₃-C₄-Alkandiylgruppe, worin gegebenenfalls eine Methylengruppe durch Sauerstoff oder Schwefel ersetzt ist und welche gegebenenfalls einfach bis zweifach durch Methyl substituiert ist oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

10 5. Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, in welcher wenn

G für Wasserstoff (a) steht, dann steht

A für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

B für Wasserstoff,

D für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, oder

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

AD-1

und wenn

20

G für eine der Gruppen

in welchen

L für Sauerstoff steht und

M für Sauerstoff steht,

 R^1 für C_1 - C_6 -Alkyl oder C_1 - C_2 -Alkoxy- C_1 - C_2 -alkyl steht,

 R^2 für C_1 - C_8 -Alkyl steht,

 R^3 für C_1 - C_4 -Alkyl steht,

dann steht

A für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl oder iso-Butyl,

B für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

10 D für Wasserstoff oder

D auch für Methyl, Ethyl oder Cyclopropyl, mit der Maßgabe, dass dann

A nur für Wasserstoff, Methyl oder Ethyl steht,

A und D gemeinsam mit den Atomen, an die sie gebunden sind, für die folgende Gruppe:

- 15 6. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man zum Erhalt von
 - (A) Verbindungen der Formel (I-a),

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

$$\begin{array}{c} A \\ B \\ \hline \\ HO \\ \hline \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} C_2H_5 \\ CH_3 \\ \end{array} \begin{array}{c} (I-a) \\ \end{array}$$

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

Verbindungen der Formel (II),

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$C_2H_5$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

5

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

und

R⁸ für Alkyl steht,

10

in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und in Gegenwart einer Base intramolekular kondensiert,

- (B) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-b), in welcher A, B, D und R¹ die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben,
- 15
- α) mit Säurehalogeniden der Formel (III),

Hal
$$\stackrel{}{\underset{O}{\bigvee}} R^1$$

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Halogen steht

oder

5

10

15

20

ß) mit Carbonsäureanhydriden der Formel (IV),

$$R^1$$
-CO-O-CO- R^1 (IV)

in welcher

R¹ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(C) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Sauerstoff steht, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Chlorameisensäureestern oder Chlorameisensäurethioestern der Formel (V),

$$R^2$$
-M-CO-Cl (V)

in welcher

R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(D) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-c), in welcher A, B, D, R² und M die oben angegebenen Bedeutungen haben und L für Schwefel steht, Verbindungen

der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

a) mit Chlormonothioameisensäureestern oder Chlordithioameisensäureestern der Formel (VI),

$$CI \longrightarrow M-R^2$$
 (VI)

5

in welcher

M und R² die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt

10

15

20

oder

B) mit Schwefelkohlenstoff und anschließend mit Verbindungen der Formel (VII),

in welcher

R² die oben angegebene Bedeutung hat und

Hal für Chlor, Brom oder Iod steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt,

(E) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-d), in welcher A, B, D und R³ die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welcher A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Sulfonsäurechloriden der Formel (VIII),

$$R^3$$
-SO₂-Cl (VIII)

in welcher

20

R³ die oben angegebene Bedeutung hat,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

(F) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-e), in welcher A, B, D, L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a⁴), in welcher A, B und D die jeweils angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Phosphorverbindungen der Formel (IX),

in welcher

L, R⁴ und R⁵ die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Hal für Halogen steht,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels umsetzt,

15 (G) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-f), in welcher A, B, D und E die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a'), in welchen A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils

mit Metallverbindungen oder Aminen der Formeln (X) oder (XI),

$$R^{10} R^{11}$$
 $N R^{11}$
 $R^{10} R^{11}$
 $R^{10} N^{11}$
 R

in welchen

Me für ein ein- oder zweiwertiges Metall,

t für die Zahl 1 oder 2 und

R¹⁰, R¹¹, R¹² unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

- (H) Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-g), in welcher A, B, D, L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben, Verbindungen der oben gezeigten Formel (I-a) oder der auf S. 10 gezeigten Formel (I-a⁴), in welchen A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben, jeweils
- a) mit Isocyanaten oder Isothiocyanaten der Formel (XII),

$$R^6-N=C=L$$
 (XII)

in welcher

10 R⁶ und L die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators umsetzt oder

B) mit Carbamidsäurechloriden oder Thiocarbamidsäurechloriden der Formel (XIII),

$$R^6$$
 N CI (XIII)

in welcher

L, R⁶ und R⁷ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart eines Säurebindemittels, umsetzt.

- 7. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden.
 - 8. Schädlingsbekämpfungsmittel und/oder Herbizide, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der Formel (I) gemäß Anspruch 1.

- Verfahren zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 auf Schädlinge und/oder ihren Lebensraum einwirken lässt.
- 10. Verwendung von Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen und/oder unerwünschtem Pflanzenbewuchs.
 - 11. Verfahren zur Herstellung von Schädlingsbekämpfungsmitteln und/oder Herbiziden, dadurch gekennzeichnet, dass man Verbindungen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 mit Streckmitteln und/oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.
 - 12. Mittel enthaltend einen wirksamen Gehalt an einer Wirkstoffkombination umfassend
- 10 a') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenole der Formel (I) gemäß Anspruch
 1, in welcher A, B, D und G die oben angegebene Bedeutung haben,

oder

b') mindestens ein substituiertes, cyclisches Ketoenol der Formel (I-a)

$$\begin{array}{c|c} \text{OH} & \text{C_2H}_5\\ \\ \text{B} & \\ \text{O} & \text{CH}_3 \end{array} \hspace{1cm} \text{(I-a)}$$

in welcher

A und B die oben angegebene Bedeutung haben und

- c') zumindest eine die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbesserte Verbindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen:
- 4-Dichloracetyl-1-oxa-4-aza-spiro[4.5]-decan (AD-67, MON-4660), 1-Dichloracetyl-hexa-hydro-3,3,8a-trimethylpyrrolo[1,2-a]-pyrimidin-6(2H)-on (Dicyclonon, BAS-145138), 4-Dichloracetyl-3,4-dihydro-3-methyl-2H-1,4-benzoxazin (Benoxacor), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1-methyl-hexylester) (Cloquintocet-mexyl vergleiche auch verwandte Verbindungen in EP-A-86750, EP-A-94349, EP-A-191736, EP-A-492366), 3-(2-Chlor-benzyl)-1-(1-methyl-1-phenyl-ethyl)-harnstoff (Cumyluron), α-(Cyanomethoximino)-phenylacetonitril (Cyometrinil), 2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure (2,4-D), 4-(2,4-Dichlor-phenoxyessigsäure)

10

15

20

25

30

35

phenoxy)-buttersäure (2,4-DB), 1-(1-Methyl-1-phenyl-ethyl)-3-(4-methyl-phenyl)-harnstoff (Daimuron, Dymron), 3,6-Dichlor-2-methoxy-benzoesäure (Dicamba), Piperidin-1thiocarbonsäure-S-1-methyl-1-phenyl-ethylester (Dimepiperate), 2,2-Dichlor-N-(2-oxo-2-(2-propenylamino)-ethyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (DKA-24), 2,2-Dichlor-N,N-di-2-propenyl-acetamid (Dichlormid), 4,6-Dichlor-2-phenyl-pyrimidin (Fenclorim), 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-trichlormethyl-1H-1,2,4-triazol-3-carbonsäure-ethylester (Fenchlorazole-ethyl vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-174562 und EP-A-346620), 2-Chlor-4-trifluormethyl-thiazol-5-carbonsäure-phenylmethylester (Flurazole), 4-Chlor-N-(1,3-dioxolan-2yl-methoxy)-α-trifluor-acetophenonoxim (Fluxofenim), 3-Dichloracetyl-5-(2-furanyl)-2,2dimethyl-oxazolidin (Furilazole, MON-13900), Ethyl-4,5-dihydro-5,5-diphenyl-3-isoxazolcarboxylat (Isoxadifen-ethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-95/07897), 1-(Ethoxycarbonyl)-ethyl-3,6-dichlor-2-methoxybenzoat (Lactidichlor), (4-Chlor-o-tolyloxy)-essigsäure (MCPA), 2-(4-Chlor-o-tolyloxy)-propionsäure (Mecoprop), Diethyl-1-(2,4-dichlor-phenyl)-4,5-dihydro-5-methyl-1H-pyrazol-3,5-dicarboxylat (Mefenpyr-diethyl - vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/07874) 2-Dichlormethyl-2-methyl-1,3dioxolan (MG-191), 2-Propenyl-1-oxa-4-azaspiro[4.5]decane-4-carbodithioate (MG-838), 1,8-Naphthalsäureanhydrid, α-(1,3-Dioxolan-2-yl-methoximino)-phenylacetonitril (Oxabetrinil), 2,2-Dichlor-N-(1,3-dioxolan-2-yl-methyl)-N-(2-propenyl)-acetamid (PPG-1292), 3-Dichloracetyl-2,2-dimethyl-oxazolidin (R-28725), 3-Dichloracetyl-2,2,5-trimethyloxazolidin (R-29148), 4-(4-Chlor-o-tolyl)-buttersäure, 4-(4-Chlor-phenoxy)-buttersäure, Diphenylmethoxyessigsäure, Diphenylmethoxyessigsäure-methylester, Diphenylmethoxyessigsäure-ethylester, 1-(2-Chlor-phenyl)-5-phenyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-methylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-methyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-5-isopropyl-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-(1,1dimethyl-ethyl)-1H-pyrazol-3-carbonsäure-ethylester, 1-(2,4-Dichlor-phenyl)-5-phenyl-1Hpyrazol-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-269806 und EP-A-333131), 5-(2,4-Dichlor-benzyl)-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-Phenyl-2isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester, 5-(4-Fluor-phenyl)-5-phenyl-2-isoxazolin-3-carbonsäure-ethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in WO-A-91/08202), 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-(1,3-dimethyl-but-1-yl)-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-4allyloxy-butylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-1-allyloxy-prop-2-yl-ester, 5-Chlorchinoxalin-8-oxy-essigsäure-methylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-ethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8-oxy-essigsäure-allylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-essigsäure-2-oxoprop-1-yl-ester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester, 5-Chlor-chinoxalin-8oxy-malonsäure-diallylester, 5-Chlor-chinolin-8-oxy-malonsäure-diethylester (vgl. auch verwandte Verbindungen in EP-A-582198), 4-Carboxy-chroman-4-yl-essigsäure (AC-

10

304415, vgl. EP-A-613618), 4-Chlor-phenoxy-essigsäure, 3,3'-Dimethyl-4-methoxy-benzophenon, 1-Brom-4-chlormethylsulfonyl-benzol, 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff (alias N-(2-Methoxy-benzoyl)-4-[(methylamino-carbonyl)-amino]-benzolsulfonamid), 1-[4-(N-2-Methoxybenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, 1-[4-(N-4,5-Dimethylbenzoylsulfamoyl)-phenyl]-3-methyl-harnstoff, 1-[4-(N-Naphthylsulfamoyl)-phenyl]-3,3-dimethyl-harnstoff, N-(2-Methoxy-5-methyl-benzoyl)-4-(cyclopropylaminocarbonyl)-benzolsulfonamid,

und/oder eine der folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IIa)

$$(X^1)_n$$
 A^1 R^{14} (IIa)

oder der allgemeinen Formel (IIb)

$$X^3$$
 X^2
 A^2
 R^{15}
(IIb)

oder der Formel (IIc)

$$R^{16}$$
 N
 R^{17}
 R^{18}
(IIc)

15 wobei

- n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,
- A¹ für eine der nachstehend skizzierten divalenten heterocyclischen Gruppierungen steht,

15

20

25

n für eine Zahl zwischen 0 und 5 steht,

- A² für gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl und/oder C₁-C₄-Alkoxy-carbonyl substituiertes Alkandiyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen steht,
- 5 R¹⁴ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R¹⁵ für Hydroxy, Mercapto, Amino, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino steht,
 - R¹⁶ für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl steht,
 - für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl steht,
 - für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₂-C₆-Alkenyl oder C₂-C₆-Alkinyl, C₁-C₄-Alkoxy-C₁-C₄-alkyl, Dioxolanyl-C₁-C₄-alkyl, Furyl, Furyl-C₁-C₄-alkyl, Thienyl, Thiazolyl, Piperidinyl, oder gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes Phenyl, oder zusammen mit R¹⁷ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl, Phenyl, Furyl, einen annellierten Benzolring oder durch zwei Substituenten, die gemeinsam mit dem C-Atom, an das sie gebunden sind, einen 5- oder 6-gliedrigen Carboxyclus bilden, substituiertes C₃-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,
 - R¹⁹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
 - R²⁰ für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Hydroxy, Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Tri-(C₁-C₄-alkyl)-silyl steht,

- R²¹ für Wasserstoff, Cyano, Halogen, oder für jeweils gegebenenfalls durch Fluor, Chlor und/oder Brom substituiertes C₁-C₄-Alkyl, C₃-C₆-Cycloalkyl oder Phenyl steht,
- X¹ für Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
- 5 X² für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,
 - X³ für Wasserstoff, Cyano, Nitro, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht,

und/oder die folgenden durch allgemeine Formeln definierten Verbindungen der allgemeinen Formel (IId)

$$O \bigvee_{R^{24}}^{R^{23}} (X^5)_V$$

$$SO_2^{N} (IId)$$

$$(IId)$$

oder der allgemeinen Formel (IIe)

$$R^{25}$$
 R^{26}
 R^{26}
 R^{20}
 R^{22}
 R^{23}
 R^{24}
 R^{25}
 R

wobei

15 t für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

v für eine Zahl 0, 1, 2, 3, 4 oder 5 steht,

R²² für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

R²³ für Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl steht,

20

- R²⁴ für Wasserstoff, jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, C₁-C₆-Alkoxy, C₁-C₆-Alkylthio, C₁-C₆-Alkylamino oder Di-(C₁-C₄-alkyl)-amino, oder jeweils gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, C₃-C₆-Cycloalkyloxy, C₃-C₆-Cycloalkylthio oder C₃-C₆-Cycloalkylamino steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl steht,
- für Wasserstoff, gegebenenfalls durch Cyano, Hydroxy, Halogen oder C₁-C₄-Alkoxy substituiertes C₁-C₆-Alkyl, jeweils gegebenenfalls durch Cyano oder Halogen substituiertes C₃-C₆-Alkenyl oder C₃-C₆-Alkinyl, gegebenenfalls durch Cyano, Halogen oder C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₃-C₆-Cycloalkyl, oder gegebenenfalls durch Nitro, Cyano, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy substituiertes Phenyl steht, oder zusammen mit R²⁵ für jeweils gegebenenfalls durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes C₂-C₆-Alkandiyl oder C₂-C₅-Oxaalkandiyl steht,
 - X⁴ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht, und
 - X⁵ für Nitro, Cyano, Carboxy, Carbamoyl, Formyl, Sulfamoyl, Hydroxy, Amino, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Halogenalkyl, C₁-C₄-Alkoxy oder C₁-C₄-Halogenalkoxy steht.
- 13. Mittel nach Anspruch 12, bei dem die Kulturpflanzen-Verträglichkeit verbessernde Ver 25 bindung aus der folgenden Gruppe von Verbindungen ausgewählt ist:
 - Cloquintocet-mexyl, Fenchlorazole-ethyl, Isoxadifen-ethyl, Mefenpyr-diethyl, Furilazole, Fenclorim, Cumyluron, Dymron oder die Verbindungen

WO 2005/048710 PCT/EP2004/012646

und

- 14. Mittel gemäß einem der Ansprüche 12 oder 13, bei denen die Kulturpflanzen-Verträglichkeit
 5 verbessernde Verbindung Cloquintocet-mexyl oder Mefenpyr-diethyl ist.
 - 15. Verfahren zum Bekämpfen von unerwünschtem Pflanzenwuchs, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Mittel gemäß Anspruch 12 auf die Pflanzen oder ihre Umgebung einwirken lässt.
- 16. Verwendung eines Mittels gemäß Anspruch 12 zum Bekämpfen von unerwünschtem 10 Pflanzenwuchs.
 - 17. Verbindungen der Formel (II)

$$A \xrightarrow{CO_2R^8} B$$

$$C_2H_5$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

$$CH_3$$

in welcher

A, B, D, und R⁸ die oben angegebenen Bedeutungen haben,

wobei D nicht für Wasserstoff stehen darf.

18. Verbindungen der Formel (XVI)

in welcher

A, B und D die oben angegebenen Bedeutungen haben,

- 5 wobei D nicht für Wasserstoff stehen darf.
 - 19. Verfahren zur Herstellung von 2-Ethyl-4,6-dimethylphenylessigsäure, dadurch gekennzeichnet, dass man 2-Ethyl-4,6-dimethylbrombenzol und tert.-Butylacetat gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, eines Phosphinliganden, einer Palladiumverbindung und eines Verdünnungsmittels umsetzt und anschließend mit einer Säure umsetzt.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internation Application No
PCT/EP2004/012646

			1017 11 2004	7012040
A. CLASSII IPC 7	FICATION OF SUBJECT MATTER A01N43/36 C07D207/38			
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	tion and IPC		
B. FIELDS	SEARCHED			
Minimum do IPC 7	cumentation searched (classification system followed by classification AO1N CO7D	on symbols)		
	ion searched other than minimum documentation to the extent that su			
	ata base consulted during the International search (name of data bas ternal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CH		, search terms used)	
C. DOCUMI	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT			
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages		Relevant to claim No.
	_	/		•
X Furti	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in	ı annex.
	tegories of cited documents: ant defining the general state of the art which is not		olished after the intered not in conflict with the difference or the	he application but
3	lered to be of particular relevance document but published on or after the international late	invention "X" document of partic	• •	almed Invention
which	ent which may throw doubts on priority claim(s) or is cited to establish the publication date of another n or other special reason (as specified)	involve an inventi "Y" document of partic cannot be consid	ve step when the doc ular relevance; the cl ered to involve an inv	cument is taken alone aimed invention entive step when the
other r	ent published prior to the international filing date but	ments, such com in the art.	bination being obviou	re olher such docu- s to a person skilled
	nan the priority date claimed actual completion of the international search	*&* document member Date of mailing of	the international sear	
	February 2005	18/02/2		
Name and r	nailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2	Authorized officer		
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Cortés	, J	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Application No
PCT/EP2004/012646

		<u> </u>
	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Category °	Chanon of document, with indication, where appropriate, of the relevant pessages	Pierani to claim No.
X	WO 01/74770 A1 (BAYER AG (DE)) 11 October 2001 (2001-10-11) page 1, line 4, paragraph 1 - line 5 Seite 8, Formel (I-1) Seite 9 - Seite 10; Formeln (I-1-a) bis (I-1-g) page 71, line 12 - line 13; compounds Seite 75; Formel (XXIII) Seite 154; Formel (I-1-a) page 154 - page 155; examples I-1-a-8,I-1-a-9 Seite 159; Formel (II) page 159; examples II-8,II-9 page 181 - page 183; examples I-1-a-8,I-1-a-9 Seite 186; Anspruch 1; Formel (1) Seite 190; Anspruch 2; Verfahren (A); Formeln (I-1-a) und (II) page 225; claim 7	1-19
X	LEE ET AL: "Palladium—Catalyzed alpha—Arylation of Esters and Protected Amino Acids" J. AM. CHEM. SOC., vol. 123, no. 34, 2001, pages 8410-8411, XP002316091 Seite 8410; Reaktionschema 1; Verbindung 3, Tabelle 1	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

PCT/EP2004/012646

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0174770	A1	11-10-2001	DE	10016544 A1	11-10-2001
			AU	4421501 A	15-10-2001
			BR	0109750 A	25-02-2003
			CA	2404868 A1	30-09-2002
			CN	1431996 T	23-07-2003
			EP	1280770 A1	05-02-2003
			JP	2004501071 T	15-01-2004
			US	2003216260 A1	20-11-2003
			ZA	200206836 A	18-09-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation es Aktenzeichen
PCT/EP2004/012646

			101,212001,0120					
a. klassi IPK 7	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES A01N43/36 C07D207/38							
Nach der In	ternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klas	ssifikation und der IPK						
B. RECHE	RCHIERTE GEBIETE							
Recherchies IPK 7	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbo AO1N CO7D	ole)						
Recherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, so	weit diese unter die red	therchierten Gebiete fallen					
Während de	er internationalen Recherche konsuluarte elektronische Datenbank (N	lame der Datenbank u	nd evtl. verwendete Suchbegriffe)				
EPO-Internal, WPI Data, BEILSTEIN Data, CHEM ABS Data								
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·					
Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht komm	enden Teile Betr.	Anspruch Nr.				
	<u>-</u>	-/						
	·							
,								
	·			•				
<u>.</u> 								
	l ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	χ Siehe Anhang	Patentfamilie					
61101	ehmen e Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	*T' Snëtere Veröffentli	chung, die nach dem internationa	len Anmeldedatum				
A Veröffe aber n	ntlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, alcht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Priorität Anmeidung nicht i	sdatum veröffentlicht worden ist ollidiert, sondern nur zum Verst ellegenden Prinzips oder der ihr	und mit der indnis des der				
Anmel	Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen idedatum veröffentlicht worden ist ntlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er-	kann allein aufgru	n besonderer Bedeutung; die be nd dieser Veröffentlichung nicht :	als neu oder auf				
andere soll oc	ien zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer en im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ier die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung vo		anspruchte Erfindung				
elne B "P" Veröffe	intlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, ienutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ntlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach	Veröffentlichunger diese Verbindung	Veröffentlichung mit einer oder n I dieser Kategorie in Verbindung für einen Fachmann naheilegend	gebracht wird und list				
	eanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche		e Mitglied derselben Patentfamili s internationalen Recherchenber					
2	. Februar 2005	18/02/2	2005					
Name und F	Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter E	dediensteter					
	NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Cortés,	J					

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internation is Aktenzeichen
PCT/EP2004/012646

0./5	ALCHICATION AND CONTRACTOR AND ADDRESS AND	L	J4/U12646		
C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN Kategorie® Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile Betr. Anspruch Nr.					
					
X	WO 01/74770 A1 (BAYER AG (DE)) 11. Oktober 2001 (2001-10-11) Seite 1, Zeile 4, Absatz 1 - Zeile 5 Seite 8, Formel (I-1) Seite 9 - Seite 10; Formeln (I-1-a) bis (I-1-g) Seite 71, Zeile 12 - Zeile 13; Verbindungen Seite 75; Formel (XXIII) Seite 154; Formel (I-1-a) Seite 154 - Seite 155; Beispiele I-1-a-8,I-1-a-9 Seite 159; Formel (II) Seite 159; Beispiele II-8,II-9 Seite 181 - Seite 183; Beispiele I-1-a-8,I-1-a-9 Seite 186; Anspruch 1; Formel (1) Seite 190; Anspruch 2; Verfahren (A); Formeln (I-1-a) und (II) Seite 225; Anspruch 7		1-19		
X	LEE ET AL: "Palladium-Catalyzed alpha-Arylation of Esters and Protected Amino Acids" J. AM. CHEM. SOC., Bd. 123, Nr. 34, 2001, Seiten 8410-8411, XP002316091 Seite 8410; Reaktionschema 1; Verbindung 3, Tabelle 1		19		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, Zur seiben Patentfamilie gehören

Aktenzeichen
PCT/EP2004/012646

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der		Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie		Veröffentlichung
WO 0174770	A1 11-10-2001	DE AU BR CA CN EP JP US ZA	10016544 A1 4421501 A 0109750 A 2404868 A1 1431996 T 1280770 A1 2004501071 T 2003216260 A1 200206836 A	11-10-2001 15-10-2001 25-02-2003 30-09-2002 23-07-2003 05-02-2003 15-01-2004 20-11-2003 18-09-2003